

Ю. Р. ЭВАНС

# КОРРОЗИЯ и ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

(ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ)

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

*под редакцией д-ра хим. наук  
проф. И. Л. РОЗЕНФЕЛЬДА*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1962

## О Г Л А В Л Е Н И Е

От редактора . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	9
Глава I. Пути рассмотрения коррозионных проблем . . . . .	13
Глава II. Простое окисление металлов . . . . .	28
Глава III. Влияние легирующих элементов на окисление и рост пленки . . . . .	62
Глава IV. Электрохимическая коррозия . . . . .	85
Глава V. Растворимые ингибиторы . . . . .	128
Глава VI. Коррозия биметаллических контактов и щелевая коррозия . . . . .	178
Глава VII. Анодное растворение и пассивность . . . . .	208
Глава VIII. Подземные и подводные металлические сооружения . . . . .	246
Глава IX. Водородная деполяризация и коррозия в кислотах . . . . .	287
Глава X. Роль кристаллографических факторов в коррозии . . . . .	335
Глава XI. Водородное растрескивание и вспучивание . . . . .	362
Глава XII. Паровые котлы и конденсаторы . . . . .	393
Глава XIII. Атмосферная коррозия . . . . .	444
Глава XIV. Защита красками и неметаллические покрытия . . . . .	494
Глава XV. Металлические покрытия и пигментированные металлом краски . . . . .	548
Глава XVI. Межкристаллитная коррозия и коррозия в напряженном состоянии . . . . .	605
Глава XVII. Коррозионная усталость . . . . .	644
Глава XVIII. Другие виды совместного действия . . . . .	671
Глава XIX. Измерения скорости коррозии и испытания . . . . .	703
Глава XX. Скорость роста пленки . . . . .	745
Глава XXI. Скорость коррозии в электролитах . . . . .	781
Глава XXII. Статистическая обработка . . . . .	822
Приложение. Ингибирование и пассивность . . . . .	853

Ю. Р. Э в а н с. КОРРОЗИЯ И ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Редактор издательства В. А. Аверкин

Технические редакторы: Б. И. Модель и Т. Ф. Соколова

Корректоры: Л. Ф. Никифорова и Е. В. Якиманская

Переплет художника А. Я. Михайлова

---

«Сдано в производство 16/XI 1961 г.	Подписано к печати 24/IV 1962 г.	Тираж 7000 экз.
Печ. л. 73,3. Уч.-изд. л. 82,7. Бум. л. 26,75.	Формат 70×108 <sup>1</sup> / <sub>16</sub>	Зак. 786. Цена 5 р. 99 к.

---

Типография № 6, УПП Ленсовнархоза, Ленинград, ул. Моисеенко, 10



# **THE CORROSION AND OXIDATION OF METALS: SCIENTIFIC PRINCIPLES AND PRACTICAL APPLICATIONS**

BY

**ULICK R. EVANS, Sc.D., F.R.S., F.I.M.**

HONORARY FELLOW, KING'S COLLEGE, CAMBRIDGE  
EMERITUS READER IN THE SCIENCE OF METALLIC CORROSION,  
CAMBRIDGE UNIVERSITY



LONDON

EDWARD ARNOLD (PUBLISHERS) LTD.

В книге изложена теория коррозии и защиты металлов. Ее автор, являющийся крупным ученым в области коррозии, обобщает результаты научных исследований английской школы коррозионистов и опыт практического их применения в промышленности.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами коррозии и защиты металлов. Она также может служить пособием для студентов высших учебных заведений, специализирующихся по коррозии.

## ОТ РЕДАКТОРА

Предлагаемая вниманию читателей книга принадлежит перу крупного английского ученого в области коррозии. В книге рассматривается большой круг вопросов, интересующих коррозионистов и металловедов. В ней излагаются оригинальные взгляды автора на проблему коррозии, и на основании экспериментальных работ английской школы коррозионистов и опыта промышленности делаются важные обобщения.

Книга не является очередным изданием знакомой советским читателям монографии автора под названием «Коррозия, пассивность и защита металлов», переведенной на русский язык под редакцией Г. В. Акимова в 1941 г.

По утверждению автора и издателей, предлагаемая вниманию читателей книга написана заново.

Хотя автор широко использует в монографии результаты своих классических исследований, уже знакомых советскому читателю, нельзя не согласиться с мнением издателей, что мы в данном случае имеем перед собой новую, в значительной степени переработанную книгу, которая учитывает последние научные и инженерные достижения в области коррозии.

После краткого введения в общие проблемы коррозии (гл. I) автор рассматривает процессы газовой коррозии, включая и высокотемпературную (гл. II и III). В этих двух главах освещен процесс окисления чистых металлов и влияние легирующих элементов на жаростойкость. Сообщаются состав окисных слоев и закономерности роста пленок, данные по жаростойкости сплавов и по защитным промышленным атмосферам.

В главе IV, посвященной электрохимической коррозии, устанавливаются причины разрушения металлических сплавов и рассматриваются процессы кислородной деполяризации, дифференциальная аэрация, мотозлектрический эффект, а также особенности поведения алюминия, цинка, железа и их сплавов.

Большой раздел книги (гл. V) отведен противокоррозионной защите промышленного оборудования с помощью ингибиторов. Излагаются основные научные принципы защиты, свойства и классификация ингибиторов, вероятность образования местной коррозии, опыт защиты паровых котлов, холодильников, охлаждающих систем и водопроводов известными ингибиторами, а также новыми, введенными за границей лишь в последние годы.

Глава VI посвящена контактной и щелевой коррозии. После теоретического рассмотрения проблемы приводятся данные о возможности применения тех или иных биметаллических контактов в машиностроении.

Вопросы пассивности и анодного окисления составляют предмет главы VII. Здесь значительное место отведено изложению взглядов самого автора, а также Бангофера и его школы на проблему пассивности. Описывается анодное поведение сталей с различным содержанием хрома, влияние анионов на пассивность. Наряду с теоретическими вопросами, в главе содержится большой фактический материал по применению процессов анодного окисления в промышленности: анодное окисление алюминия, механизм роста окисных плёнок, электрополировка.

В главе VIII о подземной коррозии заслуживают большого внимания вопросы, относящиеся к возникновению коррозионных элементов вследствие прохождения трубопроводов в почвах различного состава и дифференциальной аэрации. Рассматриваются микробиологическая коррозия и методы борьбы с ней. Значительная часть главы посвящена защите трубопроводов.

Особое внимание в книге уделено процессам коррозии в кислотах (гл. IX). Здесь интересны взгляды автора на механизм восстановления азотной кислоты, коррозию циркония и титана в дымящей азотной кислоте, поведение алюминия в растворах жирных кислот, механизм восстановления окисных пленок атомарным водородом. Глава содержит сводку рекомендуемых материалов для химического машиностроения и аппаратуры различных технологических процессов.

Исключительный интерес представляет глава X, посвященная влиянию кристаллографических факторов на коррозию. В ней сделана попытка рассмотреть вопросы структурной коррозии с точки зрения современных представлений о металлическом состоянии: поведение отдельных граней кристаллов, накопление примесей у границ, роль напряжений и пленок, электрохимические свойства структурных составляющих, применение теории дислокаций к явлениям коррозии.

Работники машиностроительных и металлургических заводов, интересующиеся вопросами травления металлов и водородной хрупкостью, найдут ценные сведения по этому вопросу в главе XI, где рассматриваются механизм удаления окалины, рациональные методы травления, диффузия водорода в металлах, борьба с наводороживанием и хрупкостью металлов.

Глава XII посвящена коррозии паровых котлов и конденсаторов. В ней описаны основные методы умягчения воды, методы борьбы с щелочной хрупкостью, взаимодействие воды с металлом при высоких температурах, проблемы, возникающие при конструировании и строительстве объектов для железнодорожного транспорта, морского транспорта и атомной промышленности.

Вопросы атмосферной коррозии (гл. XIII) изложены в духе прежних представлений автора, без учета последних достижений в этой области школы советских коррозионистов. Новым в этой главе является рассмотрение вопроса о применении алюминия и его сплавов в транспортном машиностроении и кабельной промышленности, а также проблем консервации и защиты изделий при их транспортировке. Значительное место уделено вопросу защиты от коррозии строительных сооружений в связи с расширением применения металлов.

Защите от коррозии металлических изделий металлическими и неметаллическими покрытиями посвящены гл. XIV и XV. Здесь, наряду с научными вопросами, затронут ряд технологических процессов, нашедших применение в английской промышленности, — методы подготовки поверхности, фосфатирование, бондеризация, паркеризация, получение жаростойких эмалей, керамических покрытий и пр. Особое внимание уделяется фосфатирующим грунтам, покрытиям с металлическими пигментами (до 95%), нашедшими широкое применение в Англии.

Гл. XVI—XVIII отведены важным явлениям в области коррозии: коррозионному растрескиванию, коррозионной усталости и межкристаллитной коррозии. Эти вопросы, имеющие, как известно, исключительное значение для химического и энергетического машиностроения и аппаратостроения, а также атомной энергетики, разработаны весьма слабо. Излагая свои взгляды на проблему в целом (электрохимическая природа процесса, роль окисных пленок, возникновение напряжений и выделение новых фаз), автор рассматривает поведение нержавеющей стали, алюминий магниевых сплавов и сплавов системы алюминий — магний — цинк, влияние наиболее опасных видов термического воздействия при технологической обработке сплавов и описывает рациональные методы борьбы с коррозионным растрескиванием, кавитацией и межкристаллитной коррозией.

Последние четыре главы, объединенные автором в отдельную часть, посвящены вопросам количественной оценки коррозионных процессов и представляют несомненный теоретический и практический интерес. В них излагаются методы измерения кинетики окисления и коррозии в электролитах, теоретическое исследование роста пленок, поляризационные измерения толщины пленок, распределение потенциала в электролитических ячейках, определение скоростей коррозии, применение термодинамики к проблемам коррозии, статическая обработка экспериментальных результатов и пр.

Книга Эванса написана на высоком научном уровне и содержит богатый фактический материал как по выбору коррозионно-стойких сплавов, так и по противокоррозионной защите.

Отличительной чертой книги является удачное сочетание научных и инженерных проблем; в каждой главе после трактовки вопроса с научных позиций рассматривается применение теоретических принципов к решению инженерных проблем.

Достойно сожаления, что автор слабо использует в своей монографии работы советских исследователей, которые, судя по письмам автора к редактору и устным высказываниям, Ю. Р. Эванс оценивает очень высоко.

Сказывается, по мнению автора, незнание русского языка и поэтому цитируются лишь те советские работы, которые были опубликованы на английском или немецком языках или реферировались в Англии.

Книга переведена без существенных сокращений и в русском переводе опущены лишь приложения, в которых излагаются некоторые общие сведения по химии, физике и электрохимии, с которыми большинство советских специалистов, работающих в области коррозии, знакомо, а для менее

подготовленных читателей имеются соответствующие руководства на русском языке.

Значительные трудности встретились при переводе некоторых английских терминов на русский язык в связи с отсутствием соответствующих терминов в нашей терминологии, а иногда и невозможностью кратко передать содержание английских словообразований. Пришлось ввести новые непривычные для нашего читателя термины, а иногда просто разъяснять смысл кратких английских терминов. При этом неизбежны шероховатости и ошибки, и мы заранее просим у читателя снисхождения.

Книга Эванса является оригинальным трудом и относится к числу монографий, появляющихся на книжном рынке довольно редко. Она рассчитана на научных и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами коррозии и защиты металлов. Книга может также с успехом быть использована в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, специализирующихся по коррозии металлов.

Книга переведена научными работниками: Акимовой К. И., Берукштис Г. К., Левиным И. А., Розенфельдом И. Л. и Полтевой М. Н.

*И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД*

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Из последних двух книг по коррозии металлов, вышедших из-под пера автора, краткое «Введение в учение о коррозии металлов» предназначалось для студентов и, по-видимому, отвечает своей цели. Однако эта книга слишком элементарна, чтобы удовлетворить тех, кто занимается теоретической научно-исследовательской работой; она слишком краткая, чтобы служить хорошим руководством для инженеров и химиков, занятых в промышленности, при решении практических задач. Подробная книга «Коррозия, пассивность и защита металлов»<sup>1</sup>, опубликованная в 1937 г., была встречена с интересом. Коренным образом переработанное издание этой книги было выпущено в 1946 г. Подготовка третьего издания была бы затруднительной для автора, и навряд ли оно принесло бы пользу читателю. В связи с огромным количеством статей по коррозии металлов, опубликованных в последние годы, любая книга, в которой пытались бы обобщить даже только избранные статьи, была бы или слишком большой и дорогой, или настолько сокращенной, что могла бы иной раз ввести в заблуждение. Ни в том, ни в другом случае читатель не вынес бы ясного представления о предмете.

Поэтому я решил написать книгу в новом плане. В настоящем труде изложены мои личные взгляды на вопросы коррозии металлов, а также приводится краткий обзор экспериментальных работ, которые привели меня к этим взглядам. Конечно, к числу этих работ относятся и те, которые были выполнены не в Кэмбридже. В книге приводятся также мнения других исследователей; в именном указателе упоминается около 3000 фамилий. Однако метод изложения различных точек зрения на механизм процессов отличается от метода изложения разделов, в которых разбираются вопросы промышленного применения.

В теоретических разделах я считал наиболее целесообразным, чтобы с точками зрения различных других школ читатель знакомился непосредственно по трудам их авторов. Поэтому в списке литературы в конце главы приводятся ссылки на статьи и книги, в которых выражены другие точки зрения, не обязательно противоречащие изложенным в данной книге, но подходящие к вопросу с других позиций. Чтобы помочь читателю в выборе соответствующих статей, эти ссылки часто сопровождаются небольшими замечаниями, в которых указывается тема статьи и категория читателей,

---

<sup>1</sup> Русский перевод этой книги был издан в 1941 г. (Прим. ред.).

для которых статья может быть полезна; но не делается никаких попыток изложить в нескольких строчках содержание статьи, занимающей многие страницы.

В разделах, где разбираются промышленные вопросы, оказалось возможным обобщить факты, установленные различными компетентными наблюдателями, а затем указать литературу, где можно найти более подробные данные.

На меня, конечно (сознательно или бессознательно), влияли и многие другие статьи; их так много, что сослаться на все такие статьи нет никакой возможности. Поэтому автор статьи, не нашедший своего имени в именном указателе, должен извинить меня и принять уверения в том, что пропуск его имени в указателе не означает, что его работа не оказала влияния на выводы, сделанные в книге.

Выбор названия книги вызвал некоторые трудности; в слове «коррозия» слишком акцентируются наименее привлекательные аспекты реакций, в результате которых металл переходит из простого вещества в химическое соединение. Все же эти реакции должны импонировать теоретикам, поскольку они подчиняются разумным законам и принципам и скорость реакции иногда можно вычислить на основании результатов физических измерений; при этом между вычисленными и экспериментальными значениями наблюдается хорошее соответствие. Однако слово «коррозия» не имеет синонима. В книге этот термин включает в себя также и понятие окисления в сухих условиях, но во избежание недоразумений было сочтено наиболее целесообразным ввести слово «окисление» в название книги.

Первая глава, озаглавленная «Пути рассмотрения коррозионных проблем», содержит многое из того, что могло бы быть включено в предисловие. Но предисловие желательно было иметь короткое. В этой главе рассказывается о том, что предмет коррозии металлов может представлять интерес для лиц разных категорий: теоретиков, научных работников, работающих по прикладным вопросам, инженеров разных отраслей промышленности и др., что коррозия металлов имеет важное экономическое значение и имеет отношение к вопросам здравоохранения. Образно выражаясь, коррозию металлов можно представить как большое здание, вид которого зависит от того, с какого угла на него посмотреть. Ясно, что, когда книга предназначается для читателей разнообразных категорий, автору приходится просить снисхождения у каждой из них. Я не уверен, что необходимо или даже целесообразно писать специальную книгу для каждой категории читателей: человеку полезно бывает взглянуть на предмет с разных точек зрения.

Необходимо несколько слов сказать о нуждах инженеров. Более 30 лет автор читал лекции инженерам и никогда не упрощал их (как это иногда рекомендуется) больше, чем, например, при чтении лекций металловедам. Понимание предмета коррозии металлов не представляет для инженера особых трудностей, за исключением одной (математическую же сторону вопроса они воспринимают часто лучше других). Трудность заключается в том, что инженерам в настоящее время преподают слишком мало химии, и это подлежит исправлению по ряду причин. Для ознакомления с данной



книгой инженеру необходимо иметь минимум познаний по общей химии, физической химии и электрохимии.

Чтобы облегчить чтение книги тем, кто забыл математику, которую они проходили в школе, в первых восемнадцати главах почти нет никаких уравнений (лишь изредка они приводятся в подстрочных примечаниях). В последующих главах рассмотрение вопроса становится количественным. В главы, в которых вопрос рассматривается с количественной стороны, включен также материал, хотя и не связанный с математикой, но слишком трудный для первых, более простых, глав.

Трудно ожидать, чтобы средний читатель прочитал всю книгу. Однако вполне вероятно, что он достаточно внимательно ознакомится с главой, в которой рассматривается наиболее интересная для него часть предмета, а остальную часть книги он просмотрит лишь бегло. В дальнейшем книга будет служить ему в качестве справочника. В некоторых же случаях можно рассчитывать на большее. По возможности, изложение предмета велось таким образом, чтобы каждая глава была независимой от других. Лица, уже имеющие познания по общим вопросам коррозии, возможно, будут знакомиться с отдельными главами, как с обособленными статьями; они будут читать их тогда, когда у них будет время и настроение, так что в свое время большая часть книги будет спокойно прочитана и обдумана. Попытка сделать главы независимыми от других обусловила, конечно, некоторые повторения, что в данных условиях является, по-видимому, оправданным.

Читатель, работающий в некоторых специальных отраслях промышленности или принимающий участие в особых технологических разработках, может иметь доступ к секретным материалам, содержащим много данных, не известных автору (а в тех случаях, когда они ему известны, он не может их предать гласности). Такие отрасли промышленности непосредственно почти не затрагиваются в данной книге, но общие принципы, изложенные в ней, могут оказаться полезными для такого читателя, так как он сможет применить их к доступным для него специальным данным.

В книге не делается попытки рассматривать вопрос в историческом аспекте, хотя некоторые эпизоды в ней приводятся. Те, кого интересует история науки, найдут такую главу в моей книге «Введение в учение о коррозии металлов».

Почти все литературные ссылки даны после ознакомления с оригиналами статей. В тех случаях, когда в нашем распоряжении были только рефераты, в тексте цитируются эти рефераты. С работами русских авторов во многих случаях мы знакомились по переводам. Патенты цитируются только тогда, когда не было соответствующей информации в статьях, опубликованных в журналах. Тот факт, что в отношении некоторых изобретений или процессов патент не упоминается, не должен быть воспринят как отсутствие на них патентных прав.

Написать книгу было бы невозможно, если бы не любезная помощь со стороны многих друзей, предоставивших в мое распоряжение информацию по вопросам, в которых они являются крупными специалистами. Я особенно благодарен тем, кто прорецензировал отдельные главы книги (Данн, Уэнклин, Вернон, Уормвелл, Торнхилл, Рэнс, Хор, Чилтон, Эделеану,

Гоулд, Коул, Коттрел, Поттер, Кэмпбелл, Хадсон, Е. Эванс, Джонс, Мэйн, Бриттон, Фармери, Уотерхауз, Каллис, Уилер, Дэвис, Агар, Пикер, Берри). Они отметили большое количество ошибок в черновых рукописях и сделали много ценных замечаний, большинство из которых было мною принято или использовано косвенно. Однако необходимо четко разъяснить, что появление фамилии рецензента не означает, что он в какой-либо мере ответственен за правильность фактов, упоминающихся в главе, или что он согласен с их интерпретацией. Меня также просили отметить, что ни при каких обстоятельствах рецензент не является автором главы, хотя в некоторых случаях он мог крайне любезно добавить какой-нибудь раздел или переделать несколько страниц рукописи. Я также желал бы воспользоваться случаем выразить свою благодарность и другим лицам, помогавшим исследованиям в области коррозии в Кембриджском университете за последние 50 лет. Двоих из них уже нет в живых — полковника Хейкока и д-ра Гатфильда. Остальные были деканами металлургического факультета университета; это — проф. Хаттон, проф. Остин и проф. Коттрел.

\* \* \*

В последний момент я ввел в книгу приложение с целью увязать главы V и VII, в которых рассматриваются вопросы применения ингибиторов коррозии и анодного пассивирования, и высказать соображения, почему в некоторых растворах железо становится пассивным без анодной поляризации, а в других требуется наложение анодного тока. На основе простого примера (железо в растворе азотнокислой меди) дается несложное объяснение факту образования оксидной пленки в таком растворе, в котором следовало бы ожидать образования растворимой соли. Это объяснение может оказаться более приемлемым, чем приведенное в главах V и VII; целесообразно, чтобы читатель ознакомился с приложением одновременно с чтением этих глав.

---

## ГЛАВА I

### ПУТИ РАССМОТРЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОБЛЕМ

#### ТЕРМИНОЛОГИЯ ПО КОРРОЗИИ

Много труда было вложено при составлении словарей, в которых даются формальные определения коррозионных терминов; без сомнения, эти словари приносят пользу. Однако приходится сомневаться в том, что неспециалист, встретив незнакомый технический термин и прочитав формальное определение, уяснит суть вопроса. Больше пользы в этом отношении должно принести описание вопроса, показывающее необходимость в термине, охватывающем группу явлений, и последующее ознакомление с принятым для этой группы явлений термином.

**Коррозия и эрозия.** С давних пор известно, что металлы способны претерпевать изменения, в результате которых они теряют характерные для них свойства; в большинстве случаев металл перестает быть элементом и превращается в химическое соединение. Железо в условиях воздействия влажной атмосферы превращается в ржавчину, представляющую собой коричневатую гидратированную окись. Железо, помещенное в морскую воду, при доступе кислорода, также превращается в ржавчину; известно, что такое превращение связано с электрическим током, протекающим через жидкость. При нагревании на воздухе железо покрывается темной окалиной, состоящей обычно из нескольких окисных соединений. В разбавленной серной кислоте железо переходит в раствор, причем этот процесс сопровождается выделением газообразного водорода; концентрирование и охлаждение получающегося раствора приводят к выделению кристаллов сернокислого закисного железа.

Термин *к о р р о з и я* весьма удобен для обозначения этих и подобных им химических и электрохимических процессов превращения металла в химическое соединение.

Однако в настоящее время этот термин иногда используется и в тех случаях, когда металл, находящийся в твердом состоянии, растворяется в другом металле (жидком или расплавленном), несмотря на то, что такие процессы обычно не рассматриваются как химические превращения. Так, толщина стенок стального сосуда, в котором содержится расплавленный цинк, медленно уменьшается вследствие растворения железа в цинке; при этом говорят, что сосуд корродирует. Те, для кого требуется формальное определение, могут говорить, что коррозия представляет разрушение металла или сплава в результате химической реакции, электрохимической реакции или физического растворения. Под это определение не попадает разрушение металлического изделия в результате механических процессов, приводящих к образованию металлической пыли. Такое чисто механическое повреждение при отсутствии химических превращений называется *э р о з и е й*.

**Совместное действие.** Иногда коррозионные и эрозионные процессы происходят одновременно; вред при этом часто значительно превышает суммарный вред, причиняемый раздельным действием обоих процессов.

Такое неблагоприятное сочетание разрушительных воздействий называется совместным действием. Здесь уместно упомянуть отдельные примеры совместного действия.

**Коррозионное растрескивание** — термин, относящийся к образованию трещин при воздействии на металл, находящийся в коррозионной среде, растягивающего напряжения; термин «коррозионная усталость» относится к разрушению в коррозионной среде под влиянием знакопеременных или циклических напряжений. Иногда растрескивание, вызываемое коррозией под напряжением или коррозионной усталостью, проходит по границам зерен; в таких случаях говорят о межкристаллитном растрескивании. Если растрескивание проходит по зернам, то оно называется внутрикристаллитным или транскристаллитным.

**Окисление при повышенных температурах**<sup>1</sup>. Выше уже упоминалось о превращении поверхностных слоев металла в окись при нагревании его на воздухе или в кислороде. Обычно этот процесс называется окислением при повышенных температурах. В данной книге высокотемпературное окисление рассматривается как один из видов коррозии. Однако, поскольку некоторые специалисты не относят окалинообразование к предмету коррозии металлов, нам кажется целесообразным во избежание недоразумений ввести слово «окисление» в название книги.

**Другие особые виды коррозии.** Как правило, коррозия начинается на поверхности металлического образца. Если коррозией затронута значительная часть поверхности, то характер коррозии называется общим; при небольших размерах корродирующих участков говорят о местном или язвенном характере коррозии; если процесс коррозии идет лишь в отдельных точках, в результате чего могут образоваться даже сквозные отверстия на почти незатронутой коррозией остальной поверхности, то говорят о точечной или питтинговой коррозии. Особый вид питтинговой коррозии, приводящий часто к появлению каверн в поверхностных слоях металла, иногда наблюдается в условиях ударного действия пузырьков, находящихся в быстром потоке воды на поверхности металла; это действие препятствует сохранению защитного слоя. Такой вид коррозии относят к ударной коррозии. Если процессы коррозии проникают вглубь, следуя по границам зерен, причем сами зерна остаются нетронутыми, то мы имеем дело с межкристаллитной коррозией. Если в результате коррозии образуются бороздки вдоль границ зерен или если бороздки появляются по ватерлинии (при неполном погружении металлической пластины), то можно говорить о коррозии бороздками<sup>2</sup>. Бороздки могут образовываться вдоль линии контакта двух разнородных металлов или на участках, параллельных сварным швам. Если в металле, обработанном прокаткой или штамповкой с вытяжкой, коррозия идет вдоль отдельных плоскостей, параллельных поверхности, то она называется расслаивающей. В атмосферных условиях продукты коррозии, занимающие большой объем, могут раздвинуть соседние слои, так что металл делится на чешуйки, напоминающие слоеные пирожные; в таких случаях говорят о расслаивании металла.

**Травление.** При металлографических работах для выявления структуры полированных шлифов применяют специальные коррозионно-активные среды. В результате действия такого травителя могут выявиться плоскости кристаллитов, так что при просмотре под микроскопом одни зерна кажутся темными, а другие — светлыми; его действие может заключаться в протравливании границ зерен или же он может протравить и окрасить отдельные структур-

<sup>1</sup> В понятие «окисление при повышенных температурах» автор включает термин «окалинообразование».

<sup>2</sup> В английском языке для такого вида коррозии применяется термин «Grooving». В русском языке аналогичного термина нет. (Прим. ред.).

ные составляющие сплава; по протравливанию и окраске можно распознать эти составляющие. Хотя все сказанное — примеры коррозии, металлографы редко применяют это слово; обычно они говорят о протравливании шлифов.

Существуют и ученые других специальностей, которые используют процессы коррозии, не упоминая этот термин. Металлофизики обрабатывают металлические поверхности некоторыми смесями кислот и определяют количество углублений, появляющихся на границе зерен или на плоскостях скольжения, считая (правильно или неправильно), что эти углубления говорят о числе имеющихся дислокаций. Другие физики изучают процесс окисления или процесс роста пленки, используя теорию несовершенств кристаллической решетки для объяснения получаемых результатов. Каждый из этих ученых изучает коррозионные процессы, и его работа может обогатить наши знания в этой области, но некоторые из них были бы крайне возмущены, если бы их называли «коррозионистами».

**Многообразие термина «коррозия».** Коррозию металлов в широком смысле этого термина можно уподобить зданию с большим количеством флигелей, сооружению, к которому различные категории посетителей подходят с разных углов, и их впечатление будет зависеть от того, с какой стороны они смотрят на него. Чтобы хорошо разобраться в строении, следует перед входом в него обойти его и ознакомиться с ним со всех сторон. Такое предварительное ознакомление не может дать полного представления; полная картина выявится позже. Нельзя рассчитывать на ознакомление со всеми характерными особенностями здания, заглядывая через его окна, но при этом, во всяком случае, можно выяснить расположение различных комнат по отношению к окружающим дом лугам и садам.

## КАТЕГОРИИ СПЕЦИАЛИСТОВ, ИМЕЮЩИХ ОТНОШЕНИЕ К КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

**Ученые-теоретики.** Даже в наши дни практицизма имеются люди, изучающие явления природы, не ставя перед собой цель применения результатов своей работы к практическим вопросам. Такие люди считают эти явления интересными, возможно, даже прекрасными. Поскольку они делятся результатами своих исследований с другими, кто также находит их интересными (а иногда прекрасными), таких людей нельзя считать необщительными эгоистами. Оправданием для поощрения и поддержки «чистых» теоретиков служит то же, что и в случае поддержки работы художника, скульптора или композитора, продукция которых также представляет интерес и может быть прекрасной, причем результаты своего труда они делят с другими. Однако, хотя ученый-теоретик не ставит перед собой никаких экономических задач, результаты его исследований, дающие нам возможность понять механизм природных явлений и предсказывать последствия в других не исследованных опытным путем областях, могут дать экономические или политические результаты, бывающие иногда буквально потрясающими. По вопросу (он относится ко всем отраслям науки) о том, приносит ли лучшее понимание явлений природы пользу или вред человечеству, имеется много точек зрения. В частном же случае коррозии металлов четкое понимание механизма необходимо, если ставится цель борьбы с нежелательной потерей металла; навряд ли кто-либо станет сомневаться, что в этом случае достижения в области распознавания механизма явлений приносят человечеству только пользу.

Несмотря на отвращение, которое многие чувствуют к такому исключительно отталкивающему термину, как «коррозия металлов», процессы происходящие при коррозии металлов, должны импонировать любому исследующему их ученому-теоретику. Явления, которые можно представить или объяснить с помощью простых законов или принципов, как правило, вызывают интерес. Наоборот, области науки, в которых факты представляют

смесь необъяснимых явлений, требующих запоминания, обычно людей не захватывают. Процессы, происходящие при коррозии металлов, в отличие от того, что имело место полвека тому назад, в настоящее время могут быть представлены в виде логически построенной схемы и могут быть количественно объяснены. Теперь они вызвали бы большой интерес у молодых студентов-химиков, если бы были включены в учебную программу.

Процессы окисления должны импонировать исследователю-физику, так как они зависят от влияния таких вещей, как несовершенства кристаллической решетки, в которых остро заинтересованы некоторые школы физиков. Современное понимание явлений, происходящих при соединении металлов с кислородом, что, несомненно, является химическим процессом, в значительной степени обязано работам физиков; обычно студенту, специализирующемуся в области химии, никаких знаний по этим вопросам не дается, и, если он хочет с ними познакомиться, он должен делать это вне программы. Автор надеется, что некоторым из студентов данная книга сможет принести пользу.

Следует отметить, что в области процессов, происходящих при окислительно-образовании и при коррозии, если рассматривать их с чисто научной точки зрения, имеется больше достижений, чем во многих других областях кинетики. Абсолютные значения скоростей окисления или коррозии могут быть высчитаны на основании чисто электрических измерений; вычисленные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными путем определения изменения веса или химическим путем. Это соответствие достигается без каких-либо произвольных допущений в отношении значений констант, что в химической кинетике часто вынуждены делать для согласования экспериментальных и расчетных данных. Соответствие между теорией и практикой, описанное в главах XX и XXI, дает серьезные основания для включения процессов окисления и коррозии металлов в разделы «чистой» науки.

**Инженер и химик-технолог.** Уже больше ста лет прогресс техники в значительной степени определяется достижениями в области материалов. Так, очень скоро после изобретения паровых машин стало ясно, что работа при очень больших давлениях и температурах должна привести к увеличению мощности этих машин, однако прогресс машин был ограничен получением более прочных материалов. Как в строительной, так и в машиностроительной отраслях промышленности уже в течение длительного времени конструктор умеет делать приближенные расчеты размеров деталей, выдерживающих определенные механические напряжения, но в первое время он разумно предусматривал значительный запас прочности. Вполне вероятно, что благодаря этому запасу прочности не ощущалось ослабления изделий, обусловленного химическим воздействием. Такое воздействие конструкторы, как правило, не принимали во внимание. В современной же технике опасность разрушения вследствие коррозии увеличилась. В связи с усовершенствованием методов математического расчета проектировщик имеет основания считать, что снижение запаса прочности является оправданным, и он в этом отношении прав, если решение вопроса зависит только от механических факторов; в тех же случаях, когда запас прочности учитывал и вред, причиняемый коррозией, снижение этого запаса должно увеличить риск при использовании такими деталями. Кроме того, в результате достижений металлургов по разработке новых сплавов повышенной прочности (которые конструктор, вероятно, использует при максимально допустимых с точки зрения механических свойств напряжениях) значительно увеличивается риск при эксплуатации таких изделий, причиной разрушения которых может явиться химическое воздействие (если только коррозионная стойкость изделия не увеличена в такой же степени, как и механическая прочность, однако так редко бывает).

Следует обратить внимание и на такую сторону вопроса. Давно известно, что в некоторых условиях безопасность работы материала решается не его прочностью на растяжение, определяемой статическими испытаниями, а значительно меньшей усталостной прочностью, которая определяется при знакопеременных или пульсирующих напряжениях. Если материал эксплуатируется при переменных напряжениях, превышающих усталостную прочность, то он разрушится не сразу, а по окончании какого-то периода времени, на протяжении которого усталостная трещина медленно продвигается через напряженную деталь. В связи с событиями последнего времени большинство инженеров хорошо осведомлено об опасностях, которые несет с собой возможность усталостного разрушения; что недостаточно учитывается — это очень сильное снижение сопротивления усталости при воздействии химических факторов и возможность в условиях воздействия коррозионной среды разрушения изделия при таких напряжениях, которые в обычных условиях считались бы совершенно безопасными. В случае пренебрежения коррозионным фактором точные вычисления, учитывающие только механические свойства, могут привести к опасным заблуждениям.

Состояние вопроса усугубляется еще тем фактором, что в программы обучения молодых инженеров и архитекторов включено слишком мало химии и, вероятно, совсем исключена электрохимия; без солидных же знаний в этих областях нельзя правильно вести еще на стадии проектирования борьбу с опасными последствиями коррозии.

Все еще существуют такие программы по машиностроительным и строительным специальностям, в которые включено мало химии и совсем ничего не говорится о коррозии. Положение как будто улучшается, но, даже в настоящее время, много молодых инженеров должны сами начинать изучение вопросов коррозии металлов уже после того, как их учеба в институте считается законченной.

Обычно на совещаниях специалистов в области коррозии говорят, что применение антикоррозионных мероприятий должно начинаться с чертежной доски. Большинство специалистов по коррозии металлов приходилось пережить чувство беспомощности, когда их приглашали уже слишком поздно для обеспечения коррозионной стойкости готовой установки или конструкции, изготовленных из неправильно выбранных материалов, при неправильном их сочетании. Слишком часто проектировщик не только ничего не знает в области коррозии, но и не имеет никакого интереса к этому вопросу. Интерес, конечно, не может быть навязан, но, с другой стороны, ошибкой было бы считать, что всегда можно без вредных последствий игнорировать то, что не вызывает интереса. Если сохранятся современные темпы в области инженерного решения вопросов борьбы с механическими разрушениями и если будут продолжаться замечательные успехи металлургов в разработке более прочных материалов, то разрушения, обусловленные химическим воздействием, могут оказаться более опасными, чем те, которые вызываются чисто механическими причинами. Если это случится, то проектировщик, не интересующийся вопросами коррозии металлов, превратится в человека, игнорирующего вопросы безопасности работы конструкций. Иногда высказывается точка зрения, что конструктору не обязательно знать теорию коррозии металлов, что ему нужны только факты, а причины коррозии ему знать не требуется, что его следует снабдить таблицами, в которых были бы приведены данные о скоростях коррозии различных материалов в разных условиях, и тогда он сможет выбрать материал, удовлетворяющий его требованиям, не опасаясь, что в дальнейшем произойдет опасное для конструкции уменьшение толщины стенки или ее ослабление. Мысль о сборе эмпирических данных и удобном распределении их по таблицам не учитывает число независимых факторов, влияющих на коррозию. Пресная вода содержит примерно шесть составляющих, могущих заметно влиять на коррозию метал-

лов; кроме того, оказывают влияние скорость движения воды и ее температура. Таким образом, если мы хотели бы в наших таблицах привести данные для десяти значений каждого из этих факторов, то, чтобы обеспечить сведения в отношении всех возможных сочетаний, потребовалось бы  $10^8$ , т. е. 100 000 000 опытов. Конечно, некоторые сочетания можно опустить, но если учитывать все материалы, а также важное влияние геометрических факторов, то станет очевидным, что во всем мире не хватит опытных исследователей, которые могли бы экспериментально получить данные по коррозии для всех возможных комбинаций.

В практических условиях конструктор должен уметь применять коррозионные данные, полученные в одних условиях, для оценки стойкости металла в других. Если не знать механизма процесса, то в таких случаях можно только гадать. Если же механизм известен, то решение такой задачи не является безнадежным. Конструктор, если он хочет правильно решать стоящие перед ним проблемы, должен знать теорию коррозионных процессов.

Факты, приводящиеся в данной книге, могут не иметь прямого отношения к таким новым отраслям техники, как атомные электростанции или нефтехимия. Коррозионисты, работающие в этих отраслях промышленности, вероятно, собирают соответствующие факты и должным образом классифицируют их. Если это так, то принципы, излагающиеся в настоящей книге, могут быть полезны косвенно, так как помогут правильно использовать результаты лабораторных измерений при решении практических задач. По крайней мере, ознакомившись с этой книгой, можно уяснить значение некоторых факторов, которые в противном случае могли бы оказаться неучтенными; к таким факторам относится, например, опасность вредного влияния излучения на защитную способность невидимых пленок <sup>1</sup>.

Многочисленные спецификации и практические инструкции помогают в борьбе с коррозией. В этих документах содержатся сведения не только по химическому составу, но и по технологии выполнения защитных мероприятий. Эти документы создаются различными комиссиями, выполняющими трудную и малоинтересную работу по их составлению; но большинство работающих в таких комиссиях, прекрасно понимает невозможность гарантировать успех только хорошо составленным документом. В большинстве случаев, даже при точном выполнении инструкции, можно не получить удовлетворительных результатов. Это всегда следует иметь в виду при выборе метода защиты. Не всегда самый дешевый метод на бумаге оказывается в действительности самым дешевым. Следует поинтересоваться, какой метод успешно используется в условиях, близких к тем, для которых ищут защиту, какой метод считается надежным в этих условиях. Налаживание защиты должно быть поручено квалифицированным лицам, которые смогут обеспечить точное выполнение инструкций. Если на это не обратить внимания и без должного ознакомления принять самый дешевый метод защиты, то «дешевый» метод может оказаться значительно дороже дорогого.

**Архитектор.** Защитные мероприятия против коррозии в области строительства — такая же серьезная проблема в масштабах страны, как и в области машиностроения; пренебрежение ими несет с собой в этом случае дополнительное затруднение. Главной целью машиностроения является создание конструкции машины, выполняющей определенные функции; в связи с этим инженер, убедившись, что отсутствие защитных мероприятий может помешать нормальной работе машины, вынужден предусматривать такие мероприятия. Следует надеяться, что при этом учитывается также и эстетическая сторона вопроса. Архитектор справедливо гордится своей профессией как отраслью изобразительных искусств. Он хорошо знает, что в доме

<sup>1</sup> Другие случаи ускорения коррозии радиоактивными материалами рассматриваются Картледжем [1].



не только живут: дом должен также иметь привлекательный внешний вид; но в программу обучения архитектора включено слишком мало химии и металловедения, чтобы он мог правильно выбрать стойкий против коррозии материал. В данной книге архитектор не найдет непосредственного решения вопроса о выборе того или иного материала (торговые марки материалов по возможности в книге не упоминаются), но общие принципы, рассматриваемые в главах VI, XIII и XIV, могут помочь архитектору в правильной оценке того или иного материала и должны помочь ему не делать тех ошибок при проектировании, которые часто делались в прошлом. В прошлом часто допускалось непосредственное контактирование разнородных металлов, несмотря на образование при этом гальванических макропар. Архитектор опытным путем убедился в неправильности такого контактирования и вполне возможно, что в настоящее время его избегают; благодаря этому создаются более безопасные условия для работы металла. Однако и сейчас встречаются, например, случаи, когда вода с медных крыш стекает в алюминиевые трубы. При этом совершенно не учитывается тот факт, что следы меди, попадающие в воду, выделяются на алюминии, в результате чего начинает работать огромное количество небольших коррозионных элементов. Кроме того, на такие вопросы, как возможность щелевой коррозии при наличии контакта между металлами и непроводниками, опасность коррозии в местах застоя воды или в результате конденсации кислых паров воды в комнатах, где сжигается городской газ без соответствующего дымохода, многие архитекторы в настоящее время не обращают достаточно внимания. Не всегда они в достаточной степени пользуются в затруднительных случаях консультацией квалифицированных специалистов и организаций.

**Экономист.** Произведено много подсчетов, посвященных определению потерь, обусловленных коррозией металлов. В 1949 г. Улиг оценил ежегодные размеры убытков от коррозии в США в 5,5 млрд. долларов. Недавно Вернон вычислил, что в Великобритании все убытки, вызываемые коррозией металлов, включая стоимость мероприятий по борьбе с ней, равняются примерно 600 млн. фунтов стерлингов в год [2]. Соответствующие цифры для Австралии приведены в работе Уорнера [3].

Ясно, что скромные суммы, расходуемые на исследования в области коррозии металлов, даже если они снизят ежегодные убытки от коррозии лишь на небольшую часть, не только окупят себя, но и принесут выгоду. В США организован Совет по исследованиям в области коррозии, целью которого является направление долгосрочных работ и наблюдение за ходом их выполнения.

Предполагается, что ведущие промышленные предприятия внесут свою долю расходов, равняющуюся 0,01% от их годового дохода. Эти средства, будучи затрачены на научные исследования коррозионных процессов, должны с лихвой себя окупить [4].

Возможность получения экономических выгод от коррозионных исследований, в результате которых обеспечивается сохранение металлов от порчи, в Америке, вероятно, понимают лучше, чем в Европе. В справочнике, опубликованном в 1950 г. Американской Национальной ассоциацией по исследованию коррозии металлов, имеются указания, из которых следует, что в Хаустоне (Техас) или Тулзе (Оклахома) больше специалистов в области коррозии, чем во всей Англии. В штатах некоторых британских промышленных концернов, которые получили бы, вероятно, большую выгоду, если бы занялись тщательным изучением эксплуатационных проблем, нет ни одного специалиста по коррозии. Даже лучшее использование уже имеющихся знаний (особенно относящихся к правильной подготовке поверхности стали под покраску) может дать большую экономию. Многие компетентные специалисты подчеркивают, что при внимательном отношении к коррозионным проблемам на стадии проектирования можно избежать осложнений,

обусловленных коррозией; к сожалению, приходится сомневаться в том, что их совет нашел широкий отклик.

Истинные убытки, причиняемые коррозией, нельзя определять, подчитав расходы на замену деталей и уход за ними. Необходимо учитывать и такие случаи, когда прекрасно работающая машина или установка внезапно останавливается из-за аварии, вызванной коррозией. Причиной этого может быть появление течи в результате образования сквозного отверстия; в таких случаях следует помнить, что иногда коррозия имеет локальный характер. Локализация коррозии может привести к образованию сквозного отверстия даже в таких условиях, когда общее разрушение металла в других частях аппарата или трубы ничтожно. Кроме того, следствием коррозии может быть частичная забивка трубопроводов, поскольку продукты коррозии обычно занимают больший объем, чем металл, из которого они образовались. Это может снизить скорость подачи жидкости, если она течет под действием силы тяжести, или увеличить расход топлива, если она перекачивается с помощью насоса. Реже (но с более серьезными результатами) наблюдаются такие случаи коррозии, которые заканчиваются взрывами в закрытых сосудах или разрушением напряженных деталей; не всегда это обходится без смертельных исходов.

Можно усомниться в том, что во всех случаях, когда первопричиной аварии фактически была коррозия, это нашло правильное отражение в результатах их расследования. На практике все поломки на последней стадии обусловливаются действием механических сил; но, возможно, что эта конечная стадия иногда не была бы достигнута, если бы коррозионное растрескивание (из-за неправильной термической обработки) или коррозия в виде язв или бороздок на ранних стадиях процесса не вызвала концентрации напряжений.

Часто нехватка некоторых материалов вызывает затруднения. Обычно для преодоления их предлагают увеличить производство недостающих материалов. Но многое можно сделать борясь с расточительным расходом материалов и добиваясь увеличения срока службы изделий. Для этого необходимо изучить процессы коррозии металлов. Странно, что нехватка и излишества часто сопутствуют друг другу. Несколько лет тому назад ощущалась нехватка серы, требующейся для производства серной кислоты, и были предприняты шаги к увеличению добычи сульфата кальция из рудников; таким образом был обеспечен новый источник снабжения сырьем. В то же время огромные количества окислов серы, получающихся в результате сжигания угля, содержащего пирит, выбрасываются на воздух; это вызывает большие разрушения каменной кладки и металлических изделий. Кроме того, как выяснилось, в периоды туманов окислы серы оказывают вредное влияние на здоровье людей. Время от времени подвергался обсуждению вопрос о возможности превращения этих отходов серы в очень нужную серную кислоту, но решение этого вопроса всегда упиралось в другой вопрос: является ли такой метод получения серной кислоты (или других соединений серы) более дешевым, чем методы, в которых сырьем служит комоная сера, пирит или сернокислый кальций. Если принять во внимание вред, причиняемый выделяющимися газами, совершенно очевидно, что вопрос о субсидировании рассматриваемого процесса (который сам по себе не является экономически выгодным) заслуживает большего внимания, чем ему было уделено (см. также стр. 462).

Примерно в это же время чувствовалась нехватка никеля и были приняты строгие меры, ограничивающие потребление этого металла для нанесения никелевых покрытий на стали. Но в тонких никелевых покрытиях содержится (или в них образуется) больше пор, чем в толстых; поэтому их защитное действие менее продолжительно по времени. В любом случае применение неподходящего покрытия должно иметь своим следствием сокращение срока службы изделия, так что оно вскоре превращается в металли-

ческий лом; в результате теряется то количество никеля, которое было затрачено на никелирование изделия, не говоря уже о бесполезном расходовании стали. Поскольку детали с тонким никелевым слоем требуют быстрой замены, то можно сомневаться в том, что политика ограничения потребления никеля для гальванических покрытий служит целям экономии этого металла; наоборот, она может привести к увеличению его потребления. Есть смысл тщательно разобраться в этих вопросах.

В настоящее время все больше понимают важность вопроса лучшего сохранения материалов. Заслуживают изучения дискуссии, опубликованные Организацией Объединенных Наций в трудах конференции по сохранению ресурсов (1949 г.). Другие экономические стороны коррозионной проблемы рассматриваются Кейнсом [5]. Вопросы нехватки серы и никеля в связи с коррозией металлов затрагивались в работе [6].

**Работник здравоохранения.** Обеспечение хорошей питьевой водой связано со многими коррозионными проблемами, из которых отдельные коротко рассматриваются в данной книге. Выше уже упоминалось о необходимости борьбы с возможным образованием утечек в результате коррозии (с внутренней стороны или наружной) труб и забивки их занимающими большой объем продуктами коррозии. Очень важные проблемы возникают в случае, когда трубы или емкости изготовлены из металла, соединения которого ядовиты. Большое значение имеет свинец, являющийся ядом кумулятивного действия, и условия, благоприятствующие его растворению, заслуживают изучения.

Емкости, изготовленные из стали, покрытой свинцово-оловянным сплавом, применяются для хранения бензина и других веществ. В ряде стран с низкой культурой такие емкости, извлеченные из скрапа, служили бесплатным материалом для изготовления кухонной посуды. Вполне естественно, что это служило причиной отравления свинцом.

Иногда описывались другие случаи отравления, когда сосуды из оцинкованного железа применялись для приготовления лимонада или варки овощей. Это давало неприятные результаты, но они носили временный характер, поскольку цинк не является ядом кумулятивного действия.

В ряде случаев опасения отравления из-за коррозии металлов оказались при более подробном ознакомлении безосновательными. Приведем пример. В течение более двадцати лет существовало глубоко укоренившееся мнение, что алюминиевая посуда для варки пищи опасна для здоровья. В прежнее время, до приобретения практического опыта, в продажу иногда попадала такая алюминиевая посуда, в которой шла язвенная коррозия и которую было трудно сохранить в чистом состоянии. Возможно, что такая посуда являлась причиной заболеваний в связи с гниением пищи, оставшейся в этих язвах. Этот вопрос имеет не только историческое значение. В первое время применения такой посуды ее обычно чистили с помощью углекислого натрия или порошков, содержащих это соединение. Такая чистка вызывала заметную коррозию алюминия. В настоящее время имеются порошки для мойки алюминиевой посуды, которые не действуют на алюминий; обычно они содержат силикат натрия или же их основной составляющей являются синтетические моющие вещества. Мысль о ядовитости соединений алюминия ошибочна. Статьи в популярных журналах, проповедывавшие эту идею, оказались при более подробном ознакомлении написанными людьми удивительно неграмотными в научных вопросах, но они производили впечатление на доверчивых читателей. Попытки компетентных лиц изложить вопрос правильно имели лишь ограниченный успех: существуют такие люди, на которых безответственный лепет шарлатанов оказывает большее влияние, чем хорошо взвешенные формулировки.

Имеются определенные доказательства того, что алюминий, принятый с пищей, не ядовит. В некоторых странах в хлебопекарной промышленности применяются порошки, содержащие алюминиевые соли; в результате этого

в человеческий организм вводится значительно больше алюминия, чем может попасть случайно из-за коррозии кухонной посуды. В 1929 г. в Йельском университете был произведен научный эксперимент, имевший целью определить судьбу алюминия, введенного с пищей в организм; вопрос о том, является ли он ядовитым, не стоял, так как лица, предпринявшие этот эксперимент, не имели никаких сомнений по этому вопросу. Группу из 27 человек, в основном студентов-медиков, кормили каждый день значительными количествами алюминиевых солей. Никаких плохих последствий это не вызвало. Один из этих студентов в письме к автору настоящей книги, написанном через семь лет, сообщил, что у него никогда не было никаких симптомов или ощущений, которые можно было бы приписать этим экспериментам.

С другой стороны, иногда выдвигались ошибочные аргументы в поддержку мнения, что такой-то, скажем, металл вреден. Неправильно мыслить, что «если следы металла  $X$  содержатся в природных пищевых продуктах, то следы этого металла, вводимые в организм, как следствие коррозии сосудов или емкостей, изготовленных из  $X$ , могут считаться безопасными для здоровья». Такая аргументация может быть принята, если известно, что соединение, вводимое в обоих случаях, одно и то же. Если металл  $X$  находится в пищевых продуктах в виде органического комплекса, он может быть безвредным; в то же время такое же количество  $X$  в виде соли или гидрата окиси в продуктах коррозии может оказаться вредным.

Для тех случаев, когда в результате коррозии следы ядовитого металла попадают в пищу или воду, максимальное дозволенное количество этого металла устанавливается либо соответствующими правилами, либо указывается в книгах признанных авторитетов. Автор не правомочен определять максимальные допустимые количества ядовитых соединений, но принципы, развиваемые в данной книге, могут помочь добиться того, чтобы содержание этих соединений было ниже допустимых количеств (указанных в других источниках). Что касается воды, то ценные сведения можно найти в книге Треша и др. [7], в которой рассматриваются максимальные содержания различных металлов в ней, разрешенные в США. Эти значения (0,00001% свинца, 0,0003% меди и 0,0015% цинка) можно считать приемлемыми, но допустимое содержание меди, хотя оно и ниже токсичного, достаточно, чтобы вызвать коррозию оцинкованного железа (см. стр. 194 данной книги). Полезное обсуждение материалов для пищевой промышленности содержится в статье Фальконера [8].

Заслуживают краткого упоминания другие стороны проблемы коррозии, имеющие отношение к медицине. Затупление хирургических и глазных приборов, а также лезвий для бритв в большой степени обусловлено незначительной коррозией острых концов; совершенно ясно, что стерилизующие жидкости не должны быть коррозионно-активными. В ортопедической хирургии считают, что коррозия металлических частей (пластин, болтов и шурупов), введенных в тело, может вызвать воспаление, в связи с чем правильный выбор металла имеет фундаментальное значение. Не только детали, остающиеся в теле, но и инструменты, применяющиеся для укрепления их (отвертки, гаечные ключи, щипцы), должны быть изготовлены из материалов соответствующего состава; это связано с тем, что переход металла с инструмента на приспособления может вызвать образование коррозионных пар. По этому вопросу технический совет не может быть дан, но полезными могут оказаться сведения, приводящиеся в некоторых литературных источниках [9].

#### СПОСОБЫ РАССМОТРЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

1. **Коррозия с точки зрения химической кинетики.** Реакции, в которых участвуют различные неметаллические элементы, подробно изучаются специалистами в области органической и неорганической химии; ими же изу-

чаются свойства образующихся соединений. Вопросы образования сплавов из металлических элементов изучаются соответственно металловедом. Реакции, в которых одновременно участвуют и металлические и неметаллические элементы и свойства образующихся соединений, другими словами, реакции, происходящие в процессе коррозии, и продукты коррозии — должны изучаться наравне с нехимическими реакциями.

Однако во многих случаях не химические реакции контролируют скорость протекания коррозионного процесса. Окисление и аналогичные изменения приводят к образованию пленок на металле, и скорость образования соединения регулируется максимальной скоростью, с которой частицы могут пройти через пленку окиси или другого соединения. Часто реакция начинается быстро, но с утолщением пленки замедляется. Как уже указывалось, такие явления должны скорее интересовать физиков.

В тех случаях, когда никакой пленки не образуется, как например в случае коррозии металла в кислоте, содержащей окислитель, реакция может протекать так быстро, что скорость всего процесса ограничивается скоростью подачи одного из реагентов к металлу. Такие случаи, конечно, подчиняются законам физической химии, упоминающимся в учебниках, но они не представляют никакого интереса с точки зрения механизма химических реакций. Даже в тех случаях, когда скорость процесса определяется реакцией, происходящей на металлической поверхности, это — обычно электрохимическая реакция.

Может быть, можно понять, почему химик и даже физикохимик, не специализировавшиеся в области электрохимии, мало склонны заниматься реакциями, происходящими в процессе коррозии. Однако эти реакции можно рассматривать как иллюстрацию к периодической таблице элементов. Эта точка зрения должна больше заинтересовать химика, работающего в области общей химии. К такому рассмотрению вопроса мы сейчас и перейдем.

**2. Коррозия как результат электронного сродства металлов и неметаллов.** В периодической таблице неметаллы (кислород, сера, хлор, йод и др.) расположены перед инертными газами и их атомы являются акцепторами электронов. Если атом кислорода может захватить два лишних электрона, то он приобретает строение и стабильность, несколько напоминающие строение и стабильность атома инертного газа; он отличается от последнего своим отрицательным зарядом.

Металлы же следуют за инертными газами и по существу являются донорами электронов. Неудивительно, что при столкновении атома двухвалентного металла и атома кислорода кислород захватывает два электрона у металла; соединение аниона  $O^{2-}$  с металлическим катионом сопровождается уменьшением свободной энергии, так что такая реакция может происходить самопроизвольно.

Как уже упоминалось, образование на металлической поверхности окисной пленки, изолирующей металл от кислорода, вызывает замедление процесса окисления по мере утолщения пленки. Непосредственное соединение металла с кислородом имеет значение только при высоких температурах и в значительной степени зависит от дефектов в решетке окиси; благодаря наличию этих дефектов возможно или движение катионов наружу, или — анионов внутрь. Однако при низких температурах в присутствии соответствующего водного раствора (например, хлористого натрия) захват электронов кислородом и потеря электронов металлом могут протекать по такому пути, что разрушение металла может продолжаться неопределенно долгое время без образования пленки, которая препятствовала бы коррозии. Например, если пластинку цинка погрузить в раствор соли (при наличии воздуха над раствором), то кислород может принимать электроны от цинка у ватерлинии, образуя при этом ионы  $OH^{-1}$ . Непрерывное удаление

электронов дает возможность ионам цинка  $Zn^{2+}$  переходить в раствор в нижней части пластины, не вызывая нигде накопления электрических зарядов. В результате встречи ионов  $Zn^{2+}$  и  $OH^-$  вместо защитной пленки образуется или хлопьевидный осадок гидроокиси цинка  $Zn(OH)_2$ , или мембранная перегородка, растущая под прямым углом к металлу. Поэтому процесс коррозии металла не замедляется во времени и ее скорость остается почти неизменной.

Причина, почему такая (электрохимическая) коррозия может продолжаться неопределенно долгое время (даже при температурах, когда непосредственное окисление замедлилось бы из-за образования пленки), заключается в том, что оба первичных продукта коррозии — хорошо растворимые вещества. Поскольку основными ионами в растворе являются  $Na^+$  и  $Cl^-$ , мы можем рассматривать катодный продукт, образующийся у ватерлинии, как  $NaOH$ , а анодный продукт, образующийся внизу, как  $ZnCl_2$ . Если бы состав раствора обеспечивал образование трудно растворимой пленки на катодных или анодных участках, то процесс электрохимической коррозии затормозился бы; это играет важную роль в методе борьбы с коррозией, когда в раствор вводятся специальные замедлители (ингибиторы) коррозии.

Электрохимическая коррозия частично погруженного цинка по существу является окислительным процессом; специфической особенностью этого процесса является то, что кислород используется в одном месте (ватерлиния), металл используется в другом (ниже ватерлинии), а окись (гидратированная в виде гидрата окиси) выделяется в третьем месте. Именно благодаря такому пространственному разделению различных частей процесса он не тормозится защитными пленками, и коррозия может идти беспрепятственно.

Такой подход к электрохимическому механизму должен больше всего импонировать химику, работающему в области общей химии; электрохимик же, вероятно, рассматривает этот вопрос по-иному.

**3. Коррозия как результат работы короткозамкнутых гальванических элементов.** Электрохимики часто изучают влияние, которое оказывает ток при прохождении через элемент, состоящий из двух металлических электродов, разделенных водным раствором. Они также изучают первичные элементы, которые сами генерируют ток и могут приводить в действие устройство, помещенное во внешнюю цепь. Коррозионные элементы представляют собой промежуточный и, возможно, более простой случай, когда ток не подается от внешнего источника и не уходит во внешнюю цепь. Такой элемент можно создать из двух электродов различных металлов, которые находятся в электрическом контакте между собой и соединены раствором, покрывающим их обоих; электроды могут быть из одного и того же металла, если они контактируют с растворами различных концентраций; коррозионный элемент получается в том случае, если электроды из одного металла погрузить в один и тот же раствор и подавать кислород к одному электроду в больших количествах, чем к другому. Почти всегда коррозионный элемент коротко замкнут и сопротивление металлического пути, соединяющего обе поверхности (являющиеся соответственно катодом и анодом), ничтожно мало. Если жидкость, соединяющая эти две поверхности, представляет собой концентрированный раствор соли, то путь по жидкости также может иметь ничтожное сопротивление. В таких случаях фактором, контролирующим силу тока, является поляризация, обычно вызываемая ограниченной скоростью подхода кислорода к катоду. Для уяснения этих случаев необходимы некоторые знания в области электрохимии. Удивительно, что в большинстве учебников по электрохимии, в которых

<sup>†</sup> Ионы кислорода  $O_2^-$  нестабильны в воде. Если эти ионы образуются, то вскоре они должны исчезнуть в результате реакции  $O_2^- + H_2O = 2OH^-$ , но навряд ли они вообще образуются; реакции, по которым  $O_2$  восстанавливается до  $OH^-$ , упоминаются на стр. 98.

довольно детально рассматриваются электролитические ячейки (потребляющие ток) и аккумуляторы (производящие ток), те же принципы не применяются к интересному промежуточному случаю коррозионных элементов, когда внешняя э. д. с. ни накладывается, ни генерируется; исключение представляет очень хорошая книга Поттера [10].

**4. Коррозия как разрушение кристаллической структуры.** Металлы обычно обладают кристаллической структурой, и разрушение металлов имеет общие черты с разрушением веществ при их растворении или испарении. Летучие металлы вроде кадмия можно вырастить в виде прекрасных маленьких кристаллов путем охлаждения паров; при нагреве этих кристаллов они вновь исчезают. То же относится и к кристаллам неметаллов, например йода, с которым было проведено много классических исследований. Главный вывод из последних работ по росту кристаллов заключается в том, что рост идеального кристалла должен быть очень медленным процессом, но при наличии определенных дефектов в структуре (особенно винтовых дислокаций, изучавшихся Франком) рост кристаллов протекает быстро. Дефекты в структуре должны облегчить и удаление материала, если условия благоприятствуют его удалению, а не отложению. Неудивительно, что коррозия металлов обычно начинается на участках структурных несовершенств, хотя часто она распространяется вширь. Этот вопрос сложный и нередко большую роль в нем играет местное разрушение пленки (стр. 105). Сказанного должно быть достаточно, чтобы объяснить, почему современное развитие физики кристаллов имеет важное значение для специалистов, работающих в области коррозии металлов, и почему кристаллофизики часто используют образование питтингов, т. е. по существу коррозионный процесс для выявления участков с определенными дефектами (дислокациями).

Им можно также объяснить применение коррозионных процессов (травление шлифов) металлографами. Свежеотполированный металлический шлиф покрыт слоем материала с нарушенным строением, который легко растворяется в травителях; травитель проникает вглубь, пока его действие не затормозится при встрече со слоями атомов, расположенными в определенном порядке; таким образом, выявляются грани, представляющие собой плоскости с плотной упаковкой атомов. Поскольку по направлению этих плоскостей различные кристаллиты отличаются друг от друга, некоторые зерна отражают свет в тубус микроскопа и кажутся светлыми, а другие кажутся темными; таким образом выявляется зернистая структура металла. В других случаях происходит преимущественное растворение границ зерен, и структура выявляется в виде сетки темных линий.

**5. Коррозия как процесс, обратный получению металла из руды.** За исключением благородных металлов, вроде золота, металлы находятся в земной коре в виде некоторых стабильных соединений, обычно окисей, гидратированных окисей или сульфидов; иногда встречаются основные сернокислые соли, основные хлористые соли и углекислые соли. При восстановлении руды до металла требуется затратить энергию на преодоление сродства между металлом и неметаллом. Иногда, как например в случае с алюминием, затрачивают электрическую энергию, но чаще всего (например, при восстановлении железа) окись нагревается вместе с коксом, сродство которого к кислороду при высоких температурах даже больше, чем у металла.

Металл, полученный таким образом, имеет большой запас энергии, поэтому при воздействии на него кислорода и (или) воды или соединений серы, как это обычно бывает в эксплуатационных условиях, он возвращается в состояние, в котором он первоначально находился в земле (окись, гидрат окиси или сульфид); происходящие при этом реакции идут с уменьшением свободной энергии, следовательно они могут идти самопроизвольно. Неудивительно, что при нагреве железа на воздухе образуется окалина, что железо,

находясь на воздухе в присутствии влаги, образует ржавчину (гидрат окиси) или что медь под воздействием атмосферы, содержащей следы некоторых соединений серы, образует пленки, из-за которых поверхность металла тускнеет; эти пленки содержат медь и серу (часто также и кислород). Так как мы живем в окружении воздуха и водяных паров было бы логичнее спрашивать не «Почему металлы корродируют?», а «Почему в ряде условий металлу удастся избежать коррозии?». Мы надеемся, что данная книга в некоторой степени разъяснит этот вопрос.

**6. Коррозия с точки зрения химической термодинамики.** Только что изложенный метод подхода к вопросу коррозии может заинтересовать металлургов; он напоминает нам, что коррозия может происходить только тогда, когда в ее итоге снижается свободная энергия. Последние достижения в области химической термодинамики сделали возможным построение диаграмм, определяющих условия, при которых коррозионный процесс невозможен (при отсутствии подачи энергии извне), а также условия, когда коррозия возможна и в действительности обычно происходит. Из этих диаграмм видно также, при каких условиях возможно образование защитных пленок, часто препятствующих коррозии. Разработкой этого графического метода определения термодинамических областей мы целиком обязаны Пурбэ; благодаря его трудам мы получили новый интересный метод подхода к вопросу коррозии металлов. Этот метод рассматривается в главе ХХI, но читателю полезно ознакомиться также с его книгой [11].

**7. Коррозия как болезнь металлов.** Многие специалисты-практики воспринимают коррозию (во всяком случае в отношении многих дешевых металлов) как нечто само собой разумеющееся, если не принимаются меры для борьбы с ней. Большинство коррозионных исследований, ведущихся в наше время, посвящено защитным мероприятиям.

Иногда в качестве средства защиты можно добавить «ингибитор» к коррозионно-активной воде; в последние годы с помощью метода обработки воды достигнуты большие результаты. Но здесь следует указать один недостаток такого метода защиты, заключающийся в том, что при добавлении многих ингибиторов в недостаточном количестве положение вещей ухудшается, а не улучшается. Иногда недостаточное количество ингибитора приводит к увеличению общих коррозионных потерь металла; иногда даже в том случае, когда эти потери уменьшаются, поверхность металла, подвергающаяся коррозии, уменьшается еще больше, так что глубина коррозионных повреждений увеличивается. Такие ингибиторы следует рассматривать как опасные.

Ингибиторы, предназначенные для борьбы с коррозией в воде, рассматриваются в главе V, а летучие ингибиторы, предназначенные для борьбы с атмосферной коррозией, разбираются в главе XIII.

Из электрохимических основ коррозии металлов следует, что поляризация металла с помощью внешней э. д. с. может в одних условиях увеличить, а в других — уменьшить скорость коррозии. Если изделие делается анодом, то скорость коррозии значительно увеличивается (если только при этом не достигается пассивное состояние как результат образования защитной пленки). Если же изделие делается катодом, то часто коррозию можно предотвратить; это лежит в основе важного метода защиты, известного под названием «катодная защита», который обычно применяется в качестве дополнительного защитного мероприятия к соответствующему покрытию. Этот метод разбирается в главе VIII.

Чаще всего для борьбы с коррозией применяют защитные покрытия. Эти покрытия могут состоять из другого (более стойкого) металла, или они представляют собой слой органического вещества, обычно содержащего неорганический пигмент; в этом случае защищающий материал именуют краской. Может применяться слой неорганического покрытия, вроде стекло-



видной эмали или цемента. Защитные покрытия рассматриваются в главах XIV и XV.

**Последние замечания.** Если, дойдя до этого места, некоторые читатели почувствуют, что не все поняли из прочитанного до сих пор, то им не следует падать духом. Ознакомление с вводной главой является лишь первым шагом в новом деле, а неясные места разъяснятся позже. Возможно, что полезно будет прочитать эту главу вновь после того как будет закончено ознакомление с остальной частью книги или теми ее частями, в которых заинтересован читатель. Вводная глава предназначена для того, чтобы, с одной стороны, дать читателю понятие о состоянии вопроса в прошлом, а с другой — показать ему вопрос в перспективе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Cartledge, Werkst. u. Korrosion, 1958, 9, 473.
  2. H. H. Uhlig, Proceedings of the United Nations Scientific Conference on the Conservation and Utilization of Reserves, 1950, том II, стр. 213; W. H. J. Vernon «Conservation of Natural Resources», Instn. civ. Engrs., 1956—57, стр. 105 (особенно стр. 130).
  3. H. K. Warner, Corrosion Symposium, Melbourne University, 1955—56, стр. 1.
  4. J. Electrochem. Soc., 1955, 102, 75C.
  5. A. Keynes, Corros. Tech., 1956, 3, 226; Chem. and Ind. (Lond.), 1958, стр. 398; 1959, стр. 666.
  6. U. R. Evans, Metal. Ind. (Lond.), 1951, 78, 366; 1951, 79, 500. Metal. Ind. (Lond.), 1951, 78, 357.
  7. J. C. Thresh, J. F. Beale, E. V. Suckling, «Examination of Waters and Water Supplies» (Churchill) (особенно стр. 550).
  8. R. Falconer, Chem. and Ind. (Lond.), 1954, стр. 1058.
  9. C. S. Venable, W. G. Stuck, J. Bone Jt. Surg., 1948, 30, (A), 247; E. G. C. Clarke, J. Hickman, J. Bone Jt. Surg., 1953, 35 (B), 467; F. P. Bowden, J. B. P. Williamson, P. G. Laing, J. Bone Jt. Surg., 1955, 37 (B), 676; Lancet 1957; книга «Surgical Materials» (редактор — L. Gillis, издатель — Butterworth); C. G. Fink, J. S. Matko, Trans. Electrochem. Soc., 1948, 94, 271, 396.
  10. E. C. Potter, «Electrochemistry» (Cleaver — Hume Press).
  11. M. Pourbaix, «Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions» (Arnold).
-

## ГЛАВА II

### ПРОСТОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛЕ

**Значение физических процессов при окислении.** Соединение металла с кислородом, с первого взгляда, кажется простым химическим процессом. Однако процесс окисления металлов обладает некоторыми характерными особенностями, обычно не встречающимися в химических реакциях, а именно: окисная пленка по мере роста все более и более изолирует металл от кислорода, поэтому скорость роста управляется часто не химической реакцией, а передвижением или металла (наружу), или кислорода (внутри) через твердую пленку, т. е. физическим процессом. Передвижение через пленку в значительной степени зависит от дефектов решетки.

**Окисление как электронный обмен.** Образование окисной пленки не может рассматриваться как простое соединение атомов металла с атомами кислорода, но скорее как обмен электронов; эта точка зрения развивается в настоящей главе. Кристалл закиси меди состоит не из атомов меди и атомов кислорода, расположенных в решетке в определенном порядке, а из ионов меди (атомы меди, лишенные одного электрона) и в 2 раза меньшего числа ионов кислорода (атомы кислорода каждый с двумя дополнительными электронами), сохраняя, таким образом, электронейтральность. Обмен электронами, который происходит при соединении меди с кислородом, представляет переход к более устойчивому состоянию, который идет самопроизвольно без внешнего потребления энергии.

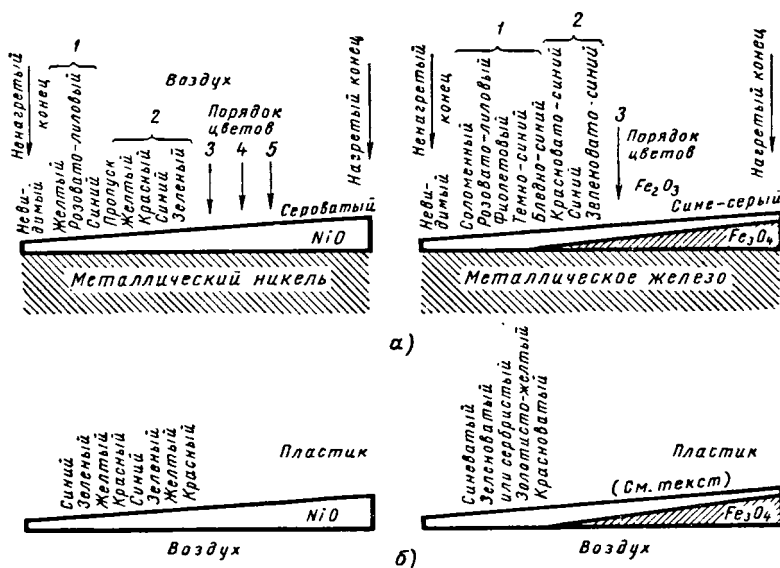
Расположение ионов в окислах часто таково, что противоположно заряженные ионы размещены плотнее, чем одноименно заряженные. Низшие окислы железа, кобальта и никеля ( $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ), подобно сульфиду свинца ( $\text{PbS}$ ) и хлористому натрию ( $\text{NaCl}$ ), построены из катионов и анионов, расположенных по противоположным углам куба, что, несомненно, приводит к электрической устойчивости.

Не является неожиданностью, что окисление металла на воздухе происходит быстро, по крайней мере, при высоких температурах, когда частицы относительно подвижны. При комнатной температуре пленка окисла вскоре изолирует металл от воздуха, и в сухом чистом воздухе скорость окисления становится ничтожно малой. В присутствии в пленке серы скорость окисления может сохраниться, но в умеренно чистом воздухе прямое окисление при комнатной температуре незначительно и не может быть причиной разрушения металла. К сожалению, другой способ обмена электронами, реализующийся при электрохимической коррозии, который требует присутствия воды и часто приводит к образованию гидроокиси, а не ангидрида, происходит и при низких температурах. Такой вид коррозии приводит часто к образованию не защитных пленок, а рыхлых осадков или пленок, возникающих на некотором расстоянии от металла. В этом случае коррозия, начавшись, продолжается беспрепятственно. Такая коррозия называется влажной коррозией; она обсуждается в главе IV. Настоящая глава посвящена непосред-

ственному окислению, имеющему большое значение при повышенных температурах.

В инженерной практике необходим материал, окисление которого прекращается до того как произойдет значительная потеря толщины, что может наблюдаться даже при довольно высоких температурах, если образовавшаяся окисная пленка не повреждена и имеет соответствующую толщину. Толстая пленка легче разрушается, чем тонкая. В самом деле, если коэффициент расширения окисла и металла различен, то по достижении пленкой определенной критической толщины<sup>1</sup> во время охлаждения обязательно произойдет отслоение. Поэтому рекомендуется, по крайней мере для наиболее высоких температур, выбирать материалы, у которых скорость окисления замедляется при образовании тонкой пленки.

**Цвета побежалости при окислении.** Если полоску никеля, очищенную предварительно шкуркой, нагревать в пламени с одного конца, то образуется «клиновидная» пленка, которая утолщается по мере приближения к нагретому концу (фиг. 1). На этом конце цвет пленки после нагревания



Фиг. 1. Цвета побежалости:

а — образующиеся на металлах при окислении цвета пленки на окисленном железе и никеле; б — те же пленки, перенесенные на пластик; металл удален растворением.

серый, но в центральной части обнаруживается серия разнообразных цветов вследствие интерференции между светом, отраженным от наружной и внутренней поверхности окисной пленки. Отмечается некоторый порядок распределения цветов; красный цвет встречается 5 раз, если окисление производилось осторожно. У ненагретого конца вид металла остается неизменным, это, однако, не значит, что там нет пленки. Практически все металлы, которые находились на воздухе, даже при комнатной температуре, часто покрыты невидимым окислом.

<sup>1</sup> При охлаждении металла, покрытого окисной пленкой, полная энергия напряжения на единицу площадки, возникающая вследствие неоднородного сжатия металла и окисла, в простейшем случае, вероятно, пропорциональна толщине  $u$ , т. е.  $ku$ . Если поверхность раздела металл — окисел гладкая, работа отслаивания на единицу поверхности  $W_A$  почти независима от  $u$ , и отслаивание возможно без приложения работы извне, когда  $ku > W_A$  или  $u > W_A/k$ . Это не будет справедливым в случае хорошего сцепления металла и пленки.

На одинаково нагретых полосках меди или железа цвета побежалости появляются практически в той же последовательности, но на железе окраска в толстых пленках может быть слабее или вовсе отсутствовать. Окисел железа менее прозрачен, чем окисел меди, поэтому отражение от внутренней поверхности при толстой пленке становится слабее. Тот факт, что последовательность цветов для всех металлов приблизительно одинакова, показывает, что окраска зависит от толщины пленки и не является специфическим свойством окисла. Повторение одного и того же цвета последовательно несколько раз легко объясняется. Если толщина пленки такова, что пути лучей света, отраженных от внутренней и наружной поверхностей пленки, соответственно отличаются на величину, равную половине длины волны зеленого цвета, то произойдет частичное затухание зеленых лучей и образец, рассматриваемый при дневном свете, будет казаться красно-фиолетовым, так как этот цвет является дополнительным к зеленому. Однако до некоторой степени такой же цвет получится, когда пленка утолщилась настолько, что разница в пути лучей стала  $1\frac{1}{2}$ ,  $2\frac{1}{2}$  или  $3\frac{1}{2}$  длины зеленой волны. Таким образом, красноватое окрашивание последовательно повторяется несколько раз, хотя его оттенки при повторных появлениях различны. Не только оттенки окраски, но и последовательность цветов второго порядка немного отличается от таковых первого порядка по причинам, которые объяснены на стр. 719. Таблицы толщин пленок различных цветов приведены на стр. 55, 56.

На более сильно нагретом конце полосы цвета побежалости, обусловленные интерференцией, исчезают, и внешний вид определяется специфическим цветом окисла. Обычно пленка имеет синевато-серый или черный цвет; но на медной полосе, когда резким изгибом удастся отделить пленку в виде тонких чешуек; видно, что, хотя наружный ее слой почти черный и состоит обычно из окиси меди ( $\text{CuO}$ ), внутренний слой — красный и состоит из закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Никель образует только один слой ( $\text{NiO}$ ), а железо иногда образует три слоя (см. ниже).

Пленки, окрашенные вследствие явления интерференции, вообще не могут быть удалены в виде чешуек многократным изгибом металла. Однако имеется возможность перенести пленку на лист прозрачного пластика. Окисленный металл скрепляется с листом (окисная пленка с пластиком), и металл удаляется анодным травлением по методу, описанному на стр. 715, оставляя пленку на пластике. Иногда обнаруживается, что пленка имеет цвета, которые лучше видны при рассмотрении с той стороны, где первоначально находится металл. В случае пленки на никеле, которая состоит из одного слоя, найдено, что на некотором участке цвет становится дополнительным к тому, который наблюдался в том же месте, когда пленка была на металле; участок, который первоначально был желтым, стал синим, тот, который был зеленым, стал красным и т. д. По законам оптики такую зависимость можно было ожидать. Ее можно наблюдать в случае пленок окисла железа, когда имеется только единственный слой. При кратковременном нагреве полосы железа с одного конца интерференционные цвета пленки образуют три порядка. Цвета обусловлены пленкой окисла железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), который в области первого порядка находится непосредственно на металле. Эти пленки, перенесенные на пластик, показывают слабые цвета приблизительно дополнительные к цветам, первоначально существовавшим в тех же участках, когда пленка была на металле. Эти цвета лучше видны при рассматривании пленки с той стороны, где был металл, но их можно различить и через пластик. В области второго порядка между пленкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и металлом имеется слой почти непрозрачного магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и поэтому рассматривать цвета с внутренней стороны после удаления металла трудно. Если рассматривать образец через пластик, цвета могут быть еще видны, но они не идентичны тем, которые существовали перед удалением металла. Это понятно, так как отражение на внутренней стороне пленки окисла железа как в при-

сутствии металла, так и после удаления металла, происходит от магнетита (фиг. 1).

Наблюдение окраски возможно и при употреблении в качестве подкладки стекла вместо пластика. Е. Дейвис окрашивал железный образец, нагревая его в кислороде определенное время при заданной температуре. Затем он прикреплял образец к стеклу эпоксидной смолой и удалял металл анодным травлением. В случаях, когда пленка состояла из двух слоев  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{F}_3\text{O}_4$  (последний достаточно тонкий, чтобы быть прозрачным), на данной пленке могли быть получены четыре различных цвета:

- 1) когда пленка была на металле и рассматривалась в отраженном свете;
- 2) после удаления металла, когда пленка рассматривалась в проходящем свете;
- 3) после удаления металла, когда пленка рассматривалась в отраженном свете через стекло;
- 4) пленка рассматривалась в отраженном свете с «внутренней» стороны (где был металл).

Образцы, состоящие из единственного слоя ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), имели один и тот же цвет при рассмотрении через стекло или с «внутренней» стороны [1].

**Пленки на меди.** При умеренном нагреве на воздухе медь покрывается пленкой закиси меди, на которой по мере утолщения можно наблюдать всю последовательность цветов побежалости вплоть до четвертого порядка. Цвета появляются в том же порядке как на никеле, хотя характер окраски, возникающей раньше, немного изменен благодаря специфическому цвету металлической основы. Медь отличается от никеля тем, что имеет в этих условиях два устойчивых окисла. С утолщением пленки закиси меди на ней появляется как бы налет в виде тонких черных пленок окиси меди<sup>1</sup>.

По мере увеличения толщины пленки окись меди распространяется по всей поверхности, и снаружи она имеет черный цвет. При скалывании частицы пленки на нижней поверхности имеют красный цвет. На некоторых сортах меди при быстром охлаждении самопроизвольно отлетают искривленные частицы пленки; искривление их происходит вследствие неоднородного сокращения обоих слоев.

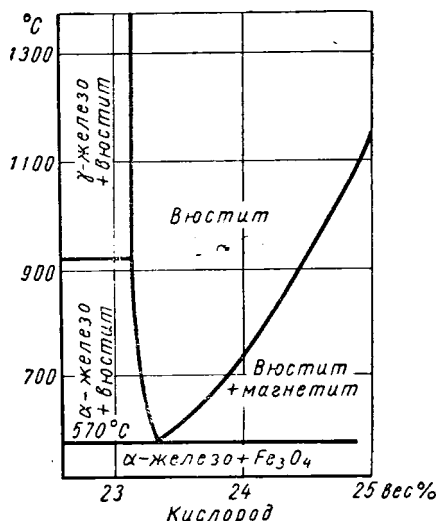
То, что окись меди не появляется быстро на всей поверхности даже при таких температурах и давлениях, при которых эта фаза устойчива, является примером малой «скорости образования зародыша», которая часто встречается в коррозии и многими не принимается во внимание. По-видимому, только в редких случаях достаточное число атомов меди и кислорода оказывается в соответствующих положениях, чтобы образовать зародыш  $\text{CuO}$ , на котором мог бы продолжаться рост зерна окиси меди. Следовательно, если даже давление кислорода таково, что окись меди является устойчивой фазой, окисная пленка может состоять всецело из закиси меди. Даже если окись меди образовалась, она имеет вид изолированных зерен, внешне напоминающих частицы сажи, как ранее было упомянуто. Несомненно, небольшие изменения в состоянии поверхности будут влиять на возможность образования зародышей. Поэтому разные экспериментаторы, работая в различных условиях, иногда получают результаты, которые, на первый взгляд, кажутся противоречивыми. Читатель может сравнить следующие работы [2].

Согласно исследованиям электронной дифракции Пуна, предполагается, что окисел, образованный на плоскостях додекаэдра монокристалла меди, сначала всегда бывает закисью меди. В зависимости от условий он может быть аморфным или кристаллическим, и в последнем случае может проявляться принцип кристаллохимического соответствия, что указывает на наличие

<sup>1</sup> В ранние годы коррозионной науки при приготовлении образцов, предназначенных для получения последовательности цветов, это искажение устранялось нагреванием в слабо окислительной атмосфере, например в верхней части пламени спиртовой горелки, которое не обладает высокими окислительными свойствами.

некоторой определенной связи между ориентировкой атомных слоев в окисле и в металлической основе<sup>1</sup>. По индийским экспериментам окисел, образовавшийся при 125° С, был сначала «аморфным»  $\text{Cu}_2\text{O}$ , но потом он стал кристаллическим. При этом проявляется принцип кристаллохимического соответствия с нижележащим металлом. Нагрев в течение 12 час. не дал никаких изменений; не было обнаружено даже следов  $\text{CuO}$ . Однако при 250 и 300° пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  скоро покрылись кристаллической  $\text{CuO}$  [3].

**Пленки на железе.** При высоких температурах на железе образуются три слоя, которые приблизительно соответствуют закиси железа ( $\text{FeO}$ ),



Фиг. 2. Диаграмма, иллюстрирующая распад вюстита ( $\text{FeO}$  с недостатком железа) ниже 570° С. Истинная  $\text{FeO}$  должна содержать 22,3% кислорода (Даркен и Герри).

магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и окиси железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), хотя, как впервые отмечено Пфейлем, состав каждого слоя постепенно изменяется. Самое высокое содержание металла находится на поверхности, самой близкой к металлической основе. Таким образом, формула в лучшем случае может характеризовать состав только на одном участке пленки. Для слоя, лежащего глубоко внутри, обычно называемого вюститом, Пфейл считал, что даже на его внутренней поверхности содержится металла меньше (больше кислорода), чем это соответствует формуле  $\text{FeO}$ . Это согласуется с самой последней диаграммой равновесия системы железо—кислород Даркена и Герри (фиг. 2); Бенард предполагает, что при высоких температурах состав фазы на участках рядом с металлом в условиях равновесия будет приближаться к  $\text{FeO}$ . Фиг. 2 показывает, что  $\text{FeO}$  разлагается на  $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  ниже 570° [4].

Закись железа, магнетит, а также  $\gamma$ -окись железа имеют кубическую кристаллическую структуру; можно считать, что  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  образуется из  $\text{FeO}$  удалением четверти железа (некоторые двухвалентные ионы должны стать трехвалентными, чтобы сохранить электронейтральность). Возможно дальнейшее удаление железа и получение серии твердых растворов с кубической структурой, в которых последним является  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Обычно полагают, что  $\gamma$ -окисел не стоек при высоких температурах; устойчивая форма  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая является главной составляющей пленки и обуславливает цвета побелости. Эта форма окисла имеет ромбодрическую структуру. В результате новых электронно-дифракционных исследований, проведенных в лаборатории Козна в Оттаве на железе, нагретом при 320° С в течение 1740 мин. в кислороде при давлении 20 мм, найдено присутствие малых количеств  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  между слоями магнетита и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что позволяет пред-

<sup>1</sup> Принцип кристаллохимического соответствия не ограничивается окисными пленками. Он может встречаться, когда один металл электролитически осажден на другом. В большинстве случаев, если у осаждаемого материала кристаллические плоскости ориентированы определенным образом, то расстояние между атомами на одной стороне плоскости раздела приблизительно такое же, как на другой стороне, так что при малой деформации на каждой стороне (атомы расположены очень близко друг к другу на одной стороне и очень далеко на другой) ожидается плавный переход от одной фазы к другой. Это происходит не обязательно при соответствующем параллельном размещении кристаллических плоскостей. Если оба вещества имеют кубическую модификацию, но имеют различные параметры решетки, то возможна значительная деформация, если плоскости куба были расположены параллельно; вероятно, могут быть найдены такие пары плоскостей, которые дадут лучшее соответствие между внутриатомными расстояниями, но в общем всегда будет некоторая деформация.

положить механизм перехода магнетита в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . По-видимому, сначала магнетит растворяет железо, и получается окисел  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  кубической структуры, а затем следует перегруппировка атомов и образование ромбоэдрической структуры. Читателям, интересующимся кристаллографией, рекомендуется изучить статьи [5].

Однако во взглядах на этот вопрос имеются противоречия. Финч и Синха рассматривают  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  как форму, устойчивую при высокой температуре, в то время как Давид и Уелш считают, что  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  существует только при комнатной температуре, при наличии связанной воды. Коэн ссылается на магнитные испытания Селвуда, который нашел, что  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при нагревании превращается в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , и также полагает, что  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  устойчив при низких температурах, но в отсутствие окклюзированной воды или радикалов ОН. Автор склонен принять точку зрения Коэна [6].

Решение вопроса затруднено тем, что структуры  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  тесно связаны. Одно время казалось невозможным надежно различить их при помощи рентгеновских лучей или электронной дифракцией. Однако в рентгенограммах обоих окислов существует небольшая разница. Некоторые линии получаются только на снимках  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Е. Дейвис, нагревая магнетит при  $400^\circ\text{C}$ , нашел, что содержание кислорода увеличивалось, и после того, как было окислено приблизительно 80% закиси железа на рентгенограмме появились новые линии. В некоторых случаях он отделял пленку от металла и исследовал ее химически. Прежние исследователи нашли изменение параметра решетки с составом окислов, и это изменение было использовано Верноном и применено в Теддингтоне при оценке состава окисла, образовавшегося при различных условиях. Были исследованы пленки электронной дифракцией после удаления их с металла. Результаты этих исследований несколько отличаются от тех, которые были получены при исследовании пленок, находящихся на металле. Этими методами были получены интересные результаты. Группа исследователей в Теддингтоне, изучая шлифованное железо, окисленное примерно при  $200^\circ\text{C}$ , нашла, что пленка состоит из двух слоев: ромбоэдрическую  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  покрывает кубический окисел. Кубический окисел, образующийся при  $225^\circ$ , первоначально имеет состав, близкий к  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , но быстро изменяется до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; при  $180^\circ\text{C}$  изменение идет медленно и даже после 453 час. состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  не достигается. Моро и Бардолль нашли, что окисел, находящийся ниже слоя  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , является магнетитом, если он образовался при  $300^\circ\text{C}$ , но  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , если он образовался при  $250^\circ\text{C}$ . Работа в Кембридже, выполненная на железе, предварительно восстановленном в водороде, указывает, что невидимая пленка, образующаяся при низкой температуре, имеет состав, близкий к  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При  $175^\circ$  и  $225^\circ\text{C}$  пленка соответствовала  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  без кубического окисла; при  $250^\circ\text{C}$  пленка соответствовала  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  только 8 час., а затем образовался внутренний слой кубического окисла; при  $300^\circ\text{C}$  возникла  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая покрывала кубический окисел с самого начала. Кубический окисел, образовавшийся при этих температурах, не был истинно  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , но содержал закись железа. На шлифованном железе кубический окисел, а также  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в противоположность подготовленному в атмосфере водорода образовались ниже  $175^\circ\text{C}$ . Это наблюдение снимает кажущееся противоречие с результатами, полученными в Теддингтоне.

Несмотря на некоторую неопределенность, результаты различных лабораторий согласуются в том, что содержание кислорода в кубической фазе (где она присутствует) имеет тенденцию повышаться при низких температурах; предварительно можно считать невидимую окисную пленку, образовавшуюся при комнатной температуре, за  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и видимый окисел, образовавшийся выше  $200^\circ\text{C}$ , — магнетитом. Рассматриваемый вопрос сложен, и поэтому читателю следует обратиться к оригинальным статьям [7].

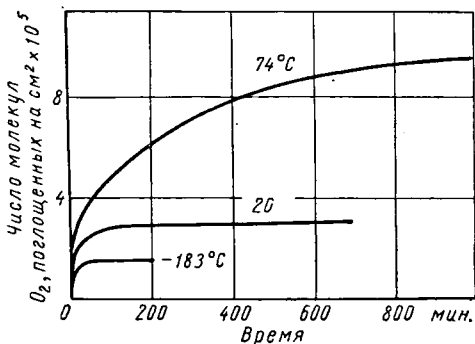
Выше  $570^\circ\text{C}$  нормально на железе находятся все три слоя; внутренний слой (FeO) может быть часто самым толстым из трех. Этого слоя не будет,

если нагрев ведется ниже  $570^\circ\text{C}$ , так как фаза устойчива только выше этой температуры (фиг. 2, стр. 32). Если железо сильно нагрето и охлаждено, слой  $\text{FeO}$  разлагается на смесь  $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  приблизительно при  $570^\circ\text{C}$ , несмотря на очень быстрое охлаждение [8]. О структуре окалина на проволоке или полосе, где иногда между двумя слоями магнетита залегает вюстит, см. литературу [9].

Магнетит — фаза устойчивая даже при низких температурах и можно предполагать, что в области цветов побежалости пленки окиси железа (которые способствуют окраске, будучи совершенно прозрачными) отделяются от металла относительно непрозрачным магнетитом. Для пленок с цветами второго и более высокого порядка это имеет место, но, по-видимому, также верно и для пленок первого порядка в течение некоторого времени. Определенная окраска может быть получена длительной выдержкой при низкой температуре или меньшей выдержкой при более высокой температуре. При втором способе окрашенная пленка окиси железа обычно находится непосредственно на поверхности металла <sup>1</sup>.

### ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ

**Три основных класса кривых окисления.** Работой Бристольского университета по окислению при низких давлениях было показано, что при  $-183^\circ\text{C}$  медь быстро поглощает очень небольшое количество кислорода, который представляет монослой адсорбированного кислорода, и дальнейшее поглощение прекращается (фиг. 3). При комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) окисление идет сначала быстро, но приблизительно через 2 часа толщина окисной пленки становится постоянной и равной



Фиг. 3. Поглощение кислорода медью (Аллен и Митчелл).

примерно  $24\text{\AA}$ ; при  $74^\circ\text{C}$  окисление происходит быстрее и пленка достигает большой толщины [10].

При давлении порядка одной атмосферы окисление многих металлов в разных температурных областях подчиняется различным законам. Если температура незначительно превышает комнатную, то прирост толщины пленки начинается быстро, но скоро становится настолько медленным, что практически можно считать, что окисление приостановилось. Харт, например, нашел, что алюминий при выдержке в сухом кислороде быстро образует пленку толщиной примерно в  $30\text{\AA}$ , после чего окисление практически заканчивается [11].

Большинство уравнений, предложенных для выражения скорости роста при относительно низких температурах, включает логарифмы или экспоненты. Они могут быть сгруппированы и являются выражением логарифмического закона; их математическая форма и теоретический вывод обсуждаются в главе XX <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Отсутствие магнетита под быстро образующимися окрашенными пленками первого порядка является, вероятно, следствием малого числа зародышей. Несколько неожиданно, что невидимая кубическая окисная пленка (по существу  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) образуется так быстро при выдержке на воздухе при обычной температуре.

<sup>2</sup> Целесообразно применять различные уравнения для трех случаев, которые встречаются при температурах слишком низких для нормального теплового движения ионов. Так как окисление неравномерно, то может быть лучше рассматривать приращение веса на единицу поверхности  $W$ , чем толщину  $y$ , полученную за время  $t$ . Обратная логарифмическая зависимость  $1/W = K_1 - K_2 \log(at + 1)$  справедлива, если ионы продвигаются через пленку в силе

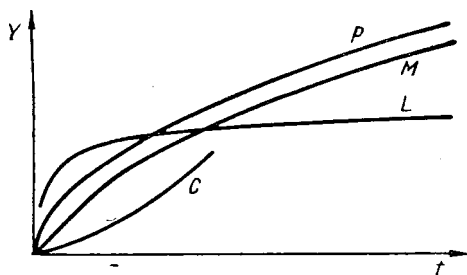


Однако выше некоторой температуры, вместо логарифмического закона, рост толщины пленки подчиняется параболическому закону, что означает больший риск химического разрушения в течение длинных промежутков времени, так как увеличение толщины сильно замедляется только после того, как пленка стала относительно толстой (включая, как уже указывалось, большую опасность растрескивания или отслаивания). Простейшая параболическая зависимость может быть выражена уравнением

$$dy/dt = k/y \text{ или } \frac{1}{2} y^2 = kt + k',$$

где  $y$  — толщина при времени  $t$ ;  $k$  и  $k'$  — константы, зависящие от температуры, но не зависящие от времени. На фиг. 4 показана кривая ( $P$ ) параболической зависимости и для сравнения дана кривая ( $L$ ), типичная для логарифмической зависимости. Однако в большинстве случаев увеличение толщины по параболе происходит сложнее, потому что вначале скорость воздействия на металл почти постоянна, а затем она постепенно уменьшается и кривая становится параболой. Полученная кривая называется «сложной параболой» ( $M$ ). Бенард нашел, что железо, нагретое при  $1000^\circ \text{C}$ , дает кривую, которая сначала была прямой, а затем стала приблизительно параболой [12].

Если значение  $k$  относительно мало (что справедливо для большинства металлов, когда температура не очень высока), материал, рост пленки которого соответствует параболическому закону, на практике часто считается умеренно стойким. Несмотря на это, в работе он может оказаться неудовлетворительным. Например, предположим, что через час окисление какой-то металлической поверхности происходит со скоростью, в 10 раз превышающей ту, которая считается практически максимально допустимой. Со временем скорость, конечно, понизится, но удовлетворительное значение может быть получено только через 100 час. При этом пленка будет в 10 раз толще, чем при медленном окислении сначала, и опасность отслаивания и растрескивания увеличится; если произойдет такое разрушение пленки, то снова наступит быстрое окисление. В случае применимости логарифмической



Фиг. 4. Типичные кривые роста пленок:

$P$  — простая парабола;  $M$  — сложная парабола;  $L$  — логарифмический закон;  $C$  — вогнутая кривая, направленная вверх.

ном электрическом поле, существующем в очень тонких пленках. Асимптота  $W = K_3 (1 - e^{K_4 t})$  получается, если имеется диффузия через поры, из которых некоторые могут заполниться материалом, образующимся внутри их. Прямой логарифмический закон

$$W = K_5 + K_6 \log (at + 1)$$

выполнится, если диффузия идет через поры, которые имеют тенденцию блокировать соседние под влиянием развивающихся сжимающих усилий. В некоторых случаях экспериментально может быть трудно провести различия между тремя соотношениями, тем более что на практике все указанные явления могут наблюдаться одновременно, давая промежуточные положения. Удобно объединить эти законы как «логарифмические». Параболический закон должен выполняться, если температура достаточно высока, чтобы обусловить нормальное тепловое движение в отсутствие градиента потенциала. Градиент химического или электрического потенциала является скорее «направляющей силой», чем «причинной». Это может быть простая парабола  $W^2 = K_7 + K_8 t$ , если рост управляется скоростью, при которой материал может проходить через пленку, или парабола, выражающаяся через

$$K_9 W^2 + K_{10} W = K_{11} + K_{12} t,$$

если рост частично управляется одной из реакций поверхности раздела. В исключительных случаях, когда первым членом можно пренебречь, она переходит в прямую. Эти вопросы дискутируются более полно в главе XX.

зависимости окисление почти приостановится при небольшой толщине пленки. Практическая проблема выбора материалов для использования при относительно высоких температурах состоит в том, чтобы найти материал, утолщение пленки которого следует благоприятному закону роста. Позже будет показано, что это может быть достигнуто введением в железо легирующих элементов.

При более высоких температурах, особенно в атмосфере, содержащей небольшие количества кислорода или слабые окислители, скорость окисления иногда становится почти постоянной—случай, когда скорость независима от времени и может быть представлена прямой

$$dy/dt = k \text{ или } y = kt + k',$$

где  $k$  и  $k'$  — константы, зависящие от температуры.

Прямолинейная зависимость может просто означать, что возможная скорость роста окисной пленки не обеспечивается количеством доставляемого кислорода, так что поступление кислорода начинает контролировать общую скорость процесса, что может легко случиться в атмосфере, где содержание кислорода (или окислительного агента) низко. Однако это может наблюдаться и в воздухе или в газовой смеси, содержащей избыток кислорода, в начале процесса, когда пленки очень тонки и через них может осуществляться хорошая подача кислорода. Опыт, описанный Бенардом, на железе при  $1000^\circ\text{C}$  может служить примером <sup>1</sup>.

Однако прямолинейный рост может возникнуть и по другим причинам. Если окисная пленка образуется при деформации (что, как будет указано ниже, часто возникает, когда пленка растет при движении кислорода внутрь, а не металла наружу), то при высоких температурах пленка может разрушаться и отслаиваться с такой же скоростью, как и образовываться. Это разрушение пленки без воздействия каких-либо внешних сил можно ожидать, если образовалась определенная критическая толщина деформированного окисла по причинам, аналогичным тем, которые приведены на стр. 29 (особенно в сноске). Таким образом, можно ожидать, что приблизительно за равные промежутки времени пленка перестает быть защитной и окисление ускоряется; в результате скорость окисления примерно постоянна (см. также фиг. 120, в, стр. 672).

При несколько более низких температурах механического разрушения не происходит, по крайней мере за время, пока не достигнута критическая толщина. Таким образом, мы можем получить утолщение пленки по параболическому закону в промежуточной области температур и прямолинейный прирост толщины при высоких температурах. К металлам, на которых пленки растут приблизительно по параболическому закону при промежуточных температурах и приблизительно по прямолинейному при более высоких, относятся алюминий, титий, ниобий и уран. Другие металлы, как хром и никель, обнаруживают внезапное увеличение скорости окисления при определенной толщине пленки, что, вероятно, происходит следующим образом: на хrome в области  $950\text{--}1050^\circ\text{C}$  ускорение окисления происходит, когда толщина достигает  $4800\text{ \AA}$ , выше  $1050^\circ\text{C}$  вторичное ускорение происходит при  $4200\text{ \AA}$ . На никеле пленки скалываются при  $1000^\circ\text{C}$  [14] <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Окисление железа в смеси  $\text{CO}_2/\text{CO}$  (параболическое при  $850^\circ\text{C}$ ) следует прямолинейному закону при  $900^\circ\text{C}$ ; фактором определяющим скорость, считается хемосорбция кислорода, образующегося при разложении двуокиси углерода [13].

<sup>2</sup> И. Н. Уанклин дает следующее толкование: «Можно представить два случая скалывания пленки при изменении «параболического» поведения на «прямолинейное». В первом случае пленка начинает растрескиваться, как только она приближается к определенной критической толщине; добавочное окисление поэтому не оказывает защитного действия и толщина защитной части пленки приблизительно равна критической толщине. Другой возможностью является образование защитного окисла «параболически» до критической толщины; трещины, которые

На вольфраме часто наблюдается сначала параболический рост пленки, а позже прямолинейный; при этом образуются два окисла — темно-синий плотный слой  $W_4O_{10}$ , покрытый желтым порошкообразным  $WO_3$ . Скорость окисления обратно пропорциональна толщине нижнего плотного слоя, что определяет параболический рост; через некоторое время утолщение этого слоя почти прекращается, так как  $W_4O_{10}$  превращается в  $WO_3$  с той же скоростью, с которой образуется, и скорость окисления становится постоянной [15].

У ниобия при  $375^\circ C$  скорость окисления равномерно уменьшается со временем, и при  $400^\circ C$  она падает, пока не достигнута определенная толщина (соответствующая  $60-80 \text{ мг/см}^2$ ), а затем увеличивается; кривая становится линейной. Окисел, который под электронным микроскопом во время понижения скорости окисления выглядит гладким и плотным, начинает изменяться, когда приближается линейный период. Большая часть поверхности еще покрыта сплошной пленкой, вероятно защитной, с цветами побежалости, но местами имеются трещины; в линейной области вся поверхность покрыта грубым белым окислом. Очевидно, что потеря защитных свойств вызвана механическим разрушением пленки внутренними напряжениями. Такое разрушение по причинам, аналогичным тем, которые описаны в сноске на стр. 29, может произойти только после того, как достигнута определенная толщина пленки. При более высоких температурах разрушение происходит при несколько меньших толщинах. При  $375$  и  $425^\circ C$  начальная часть кривой после некоторого отклонения соответствует параболе [16].

На цирконии пленка компактна и обладает довольно хорошими защитными свойствами вплоть до  $450-500^\circ C$ ; выше этих температур защитная способность пленки снижается; недостаточное сопротивление пленки напряжениям обуславливается смягчением металлической основы [17].

Большинство исследователей считают, что при росте пленки на цирконии имеется преимущественное движение кислорода к металлу, но имеются некоторые доказательства предпочтительного движения ионов циркония наружу [18]. Состояние кислорода, находящегося в твердом растворе с металлом под окисной пленкой, обсуждается Пемслером [19].

Для гафния кажется несомненным, что кислород движется через пленку. С помощью радиоактивных изотопов найдено, что в окисле он остается на поверхности окисел — кислород. Кроме того, на гафниевой фольге, окисленной при  $1200^\circ C$  с обеих сторон до встречи окислов в центре, образовались две окисные пленки, которые изогнулись в различных направлениях и отделились одна от другой, ясно указывая на наличие внутренних напряжений, развившихся во время окисления. Эти исследования представляют интерес [20].

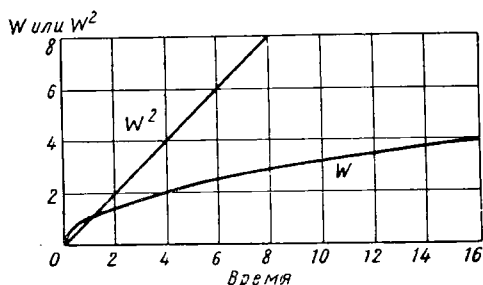
В случае урана явление сложнее, так как образуется несколько окислов. Пленки исследовались электронной дифракцией; сделаны измерения при окислении до более низких и до более высоких степеней окисления. Читателю рекомендуется познакомиться со следующими статьями [21].

Температура, ниже которой параболический закон переходит в логарифмический, изменяется с материалом и условиями. Работа, проведенная в Теддингтоне на шлифованной стали, показала, что переход происходит при  $200^\circ C$ . В работе, проводившейся в Кэмбридже с железом, освобожденным от окисла нагреванием в водороде в приборе, который затем эвакуировался и доводился до температуры опыта, прежде чем был впущен кислород, этот переход наблюдался примерно при  $300^\circ C$ .

затем образуются, сокращают «защитную толщину» до значительно меньшей, чем «критическое значение». Это может произойти, если трещины с трудом зарождались, но легко распространялись, что сходно с явлениями концентрации напряжений в острых концах трещин. Это даст линейный участок, который круче, чем тангенс к параболе». Он предполагает, что это может быть в случаях «разрушения» или «перехода», найденных на циркониевых сплавах.

Существуют графические методы определения закона, которому подчиняется процесс. В случаях, когда серия образцов нагревается различное время, после чего измеряется увеличение веса  $W$ , простым методом является построение графика в координатах  $W^2 - t$ ; если получается прямая линия, то это обозначает рост по параболическому закону (фиг. 5); если же окисление подчиняется закону прямой, то прямая линия получается при нанесении  $W$  против  $t$ . Логарифмический рост обсуждается на стр. 761.

**Значение дефектов решетки.** При очень низких температурах, таких как  $-183^\circ \text{C}$  (стр. 34), окисление металла кислородом, очевидно, исчерпывается единственным слоем «химически адсорбированного» кислорода, связанного с металлической поверхностью. Вероятно, электроны переме-



Фиг. 5. Параболический рост пленок.

щаются от самого дальнего слоя металлических атомов (которые становятся катионами) к кислородным атомам (которые становятся анионами), так что оба слоя вместе могут рассматриваться как двумерная окисная пленка, не обязательно идентичная с каким-либо окислом, известным в плотном трехмерном состоянии<sup>1</sup>. Обычная трехмерная окисная пленка, вероятно, образуется, только если температура достаточно высока, чтобы сделать частицы заметно подвижными, так что или металл перемещается наружу через пленку, чтобы встретить кислород, или кислород внутрь, чтобы встретить металл. При высоких температурах такое перемещение становится обычным благодаря наличию дефектов решетки. Закись меди, которая обычно пишется в виде  $\text{Cu}_2\text{O}$ , содержит меди меньше, чем следует из этой формулы. Предполагают, что некоторые места катионов, в которых должны находиться  $\text{Cu}^+$ , в действительности вакантны. Нейтральность поддерживается тем, что некоторые узлы в решетке заняты  $\text{Cu}^{++}$  вместо  $\text{Cu}^+$ . Многие низшие окислы, как  $\text{NiO}$  и  $\text{FeO}$ , имеют подобные свободные места катионов. В других окислах, как  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , оказывается большее содержание металла или меньшее кислорода, чем следует по формуле (см. стр. 39). В некоторых случаях (например,  $\text{ZrO}_2$ ), по-видимому, вакантными являются места анионов, в то время как в других (например,  $\text{ZnO}$ ) может быть избыток металла в виде промежуточных катионов вместе с квазисвободными электронами<sup>2</sup>.

При высоких температурах вакансии могут переходить с места на место, так как соседний ион может передвигаться в вакантное место, создавая новое положение вакансии, в которое может войти новый ион и т. д. Таким образом, наличие дефектов решетки допускает прохождение вещества через окисную пленку; металл может проходить наружу, если имеются вакансии катионов, или кислород внутрь, если имеются вакансии анионов. Дефекты обеспечивают также прохождение электронов. Ион двухвалентной меди может принимать электрон от соседнего одновалентного иона, который превращается

<sup>1</sup> К. Хауффе (частное сообщение) думает, что хемосорбированные кислородные атомы захватывают только один электрон, образуя  $\text{O}^-$ , а не  $\text{O}^{2-}$ . Факторы, благоприятствующие химической адсорбции, которая, по-видимому, отсутствует на золоте, обсуждаются В. Трапнеллом [22]. См. также работу Гарнера [23], который обсуждает адсорбцию кислорода на поверхности окисла и диссоциацию молекул кислорода, в результате которой образуются адсорбирующиеся атомы кислорода, которые, принимая электроны, дают ионы кислорода.

<sup>2</sup> Вследствие избытка цинка в окиси цинка образуются следы водорода при растворении окисла в кислоте — метод, применяемый для определения избытка  $\text{Zn}$  [24].

в ион  $\text{Cu}^{++}$ . Последний приобретает способность принимать электрон от другого более отдаленного одновалентного иона и т. д. Очевидно, электронная проводимость будет увеличиваться с отклонением состава от того, который соответствует формуле. Исследование влияния давления кислорода на проводимость было использовано для того, чтобы различать окислы, в которых имеется недостаток металла и избыток его (или недостаток кислорода). В первой группе окислов (как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) проводимость увеличивается с повышением давления кислорода в атмосфере, а во второй группе (например,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) она понижается [25].

В физике твердого тела группа окислов, в которых имеется недостаток металла, называется *p*-проводниками, они обладают вакантными местами катионов и проводят электричество при высокой температуре вследствие передвижения электронных дырок (мест, где отсутствует электрон). В случае закиси меди дырками являются места, где  $\text{Cu}^+$ -ионы, потеряв электроны, превратились в  $\text{Cu}^{2+}$ -ионы. Другая группа окислов, где металл имеется в избытке, называется *n*-проводниками. Их проводимость обусловлена присутствием свободных электронов; имеются также сверхкатионы в промежуточных положениях или, наоборот, свободные места анионов.

Если мы представим себе блок закиси меди при  $1000^\circ \text{C}$ , то в нем, вероятно, вакансии передвигаются случайно. Однако если рассматривать пленку закиси меди, находящуюся на поверхности меди и соприкасающуюся наружной стороной с кислородом, то движение не будет случайным. Вакансии будут стремиться передвигаться в направлении металла, иначе говоря, катионы будут передвигаться наружу, по направлению к кислороду.

Имеются две причины, по которым движение в одном особом направлении будет преобладать над движением в других направлениях. Первая связана с тем, что при адсорбции ионов кислорода на наружной поверхности окисла последние приобретают электроны от металла, становясь, таким образом, ионами кислорода (заряженными отрицательно). Поскольку металл остается заряженным положительно, то возникшее поле, естественно, будет поддерживать движение катионов наружу. Вторая причина связана с тем, что существует градиент концентрации, так как пленка вблизи наружной поверхности богаче кислородом. Вследствие обеих этих причин катионы меди будут передвигаться в целом наружу, и время от времени участки между ионами кислорода внешнего слоя будут занимать катионы меди, образуя новый слой закиси меди. На этом слое может быть адсорбирован свежий кислород, что поведет к образованию следующего слоя окисла и так далее. Следовательно, окисление происходит так, что свежий окисел непрерывно образуется на наружной стороне пленки.

Вне зависимости от того, происходит ли рост пленки путем передвижения металла наружу или кислорода внутрь, если направляющая сила остается постоянной, следует ожидать параболический рост. Например, если допустить для простоты, что на пленку действует постоянная электродвижущая сила, то движение ионов будет по закону Ома пропорционально  $1/y$ . Так как скорость роста определяется скоростью притока ионов (катионов наружу или анионов внутрь), то, следовательно,  $dy/dt = k/y$  получаем уравнение параболы. Такой же вывод получается, если перенос совершается путем диффузии, вследствие градиента концентрации. Однако надо добавить, что такое рассмотрение является до некоторой степени упрощенным. Более полную обработку с ссылкой на статьи Вагнера и Мотта можно найти в главе XX.

Совершенно очевидно, что рост пленок  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{FeO}$  происходит при передвижении катионов наружу, а окисление титана и, вероятно, циркония идет главным образом при передвижении анионов внутрь. Вероятно,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  растет при передвижении катионов наружу, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — анионов во внутрь.

Лучшим способом исследования является применение индикаторов, помещаемых на начальную поверхность пленки, которые после окисления или остаются у основания пленки в случае движения катионов наружу, или попадают на наружную поверхность пленки в случае движения анионов внутрь. Пфейль в своей классической работе впервые употребил индикаторы для демонстрации перемещения вещества наружу. Он окрашивал поверхность железа окисью хрома, и после окисления железа хром оказался у основания пленки.

Позже, особенно в лаборатории Мэла в Питсбурге, в качестве индикаторов были использованы радиоактивные вещества; при этом легко определяется точное положение вещества в сечении пленки [26].

На кобальте движение, очевидно, происходит в обоих направлениях, причем образуется два слоя с различными физическими свойствами; наружный — твердый и плотный и внутренний — рыхлый. Оба слоя имеют (по крайней мере, выше  $950^{\circ}\text{C}$ ) состав  $\text{CoO}$ . Линия раздела между двумя слоями совпадает с начальной поверхностью металла и несомненно, что пористый окисел образуется передвижением кислорода внутрь, а плотный окисел — при движении металла наружу [27].

Окисление никеля описано Ильшнером и Пфейфером, которые помещали в качестве индикатора платиновую проволоку на поверхность никелевой фольги. После окисления в течение 48 час. было найдено, что проволока находится внутри пленки, на границе двух слоев, выглядевших различно при освещении их на темном поле. Один слой вырос, вероятно, при движении наружу, а другой — внутрь [28].

С железом положение аналогичное, но немного более сложное из-за наличия трех слоев окислов; оно было изучено детально Пфейлом [28] и недавно Заксом, подтвердившим в основном представления Пфейла о встречном диффузионном токе. Он дал следующую картину процесса роста пленки. Так как ионы железа значительно меньше ионов кислорода, то можно ожидать, что образование окалины будет зависеть в основном от диффузии железа наружу. Однако при движении катионов наружу у основания окалины образуются поры и, таким образом, уменьшается эффективное сечение, в котором может происходить диффузия железа. Одновременно значительно облегчается движение кислорода внутрь благодаря диссоциации окисла и газовой диффузии, а также ионной диффузии через решетку. В конечном счете должно установиться устойчивое состояние, при котором железо и кислород движутся в противоположных направлениях в равных количествах; положение, где это происходит, можно определить индикаторами.

Закс показал, что необходима некоторая осторожность в применении проволочных индикаторов, особенно в случае, когда металл проволоки может взаимодействовать с окислом или кислородом или когда проволока так толста, что может защищать металл [29].

Некоторые наблюдения Пфейфера и Ильшнера, заключающиеся в том, что различные изменения могут происходить одновременно, являются поучительными. Железная проволока, нагретая при  $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ , превращается в трубку с внутренней полостью, что явно указывает на движение катионов наружу; но это навряд ли могло быть единственным явлением, поскольку движение только наружу должно было бы вскоре образовать кольцеобразную полость между окисной пленкой и металлической сердцевиной. Эта пустота приостанавливает окисление. Подобная же проволока, нагретая при  $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ , была окислена полностью до центра без образования полости, что ясно указывает на движение, направленное внутрь. Трудно отказаться от мысли, что движение происходит в обоих направлениях и сопровождается пластическим течением, которое, как было предположено, является результатом одновременного ионного движения в двух направлениях

с последующим исчезновением жесткого скелета [30]. Маккензи и Берченалл нашли, что параллелепипеды из железа, нагретые в кислороде при 800—850° С, образуют центральную полость с острыми ребрами и углами. Размеры полости соответствуют размерам первоначального железного блока, однако при нагреве железа в смеси водорода и водяного пара получается только вюстит; более высокого окисла не получается и полость не появляется. Разница приписывается тому, что магнетит и окись железа обладают непластичной «решеткой», чего нет у вюстита. Таким образом, полости не образуется, когда вюстит является единственной фазой вследствие его пластичности, она образуется в присутствии двух других окислов, что подтверждается определением ползучести, этих трех окислов. Оказалось, что вюстит действительно более пластичен, чем два других окисла [31].

Зависит ли рост пленки от движения катионов наружу или анионов внутрь, в обоих случаях можно ожидать, что рост пленки будет идти по параболическому закону при температурах достаточно высоких, чтобы обусловить движение вакансий без помощи внешних факторов. При более низких температурах, когда частицы менее подвижны и движение вакансий без постороннего воздействия очень редкий случай, роста пленки по параболе происходить не будет. В этих условиях толщина пленки может увеличиваться, пока она очень тонка, так как сильное электрическое поле ускоряет передвижение вакансий или, в противоположном направлении, ионов. По мере утолщения пленки градиент поля уменьшается, и в определенной области толщин он падает до такого низкого значения, что движение практически прекращается, отвечая, таким образом, общему характеру логарифмической зависимости. Более подробное объяснение невозможно без математической обработки. В главе XX дано общее уравнение, по которому в двух предельных случаях получается: 1) уравнение параболы и 2) одно из логарифмических уравнений.

Качественно можно суммировать положение следующим образом:

**Очень низкие температуры.** Движение через пленку невозможно; получается только пленка химически адсорбированного кислорода.

**Низкие температуры** (включая комнатную температуру). Движение через пленку возможно, но только под действием электрического поля; рост пленки почти прекращается по достижении определенной толщины.

**Более высокие температуры.** Движение через пленку возможно без помощи электрического поля, но в отсутствие поля или градиента оно развивается случайно. Поле или градиент (возникающие из сродства металла к кислороду) устанавливают движение в одном направлении, и рост пленки происходит согласно уравнению параболы.

**Еще более высокие температуры.** Окисление в некоторых случаях происходит с постоянной скоростью (прямолинейная зависимость). Иногда постоянная скорость окисления при очень высоких температурах в результате спекания вещества пленки становится меньше, чем при несколько более низкой температуре.

В некоторых условиях окисление может начаться медленно и ускоряться со временем. Это большей частью наблюдалось в исследованиях, проведенных при низких давлениях, когда непосредственно после образования очень тонкой однородной пленки, представляющей, возможно, двухмерный окисел, при дальнейшем окислении можно ожидать образования трехмерного зародыша. При недостатке кислорода он будет возникать только в редких случаях, и тогда получаются вогнутые кривые, направленные вверх (фиг. 4, кривая С, стр. 35). Кривые такой формы были получены Вагнером и другими при окислении меди при низких давлениях; вогнутость отсутствовала у кривых, полученных при более высоких давлениях [32].

То, что при низком давлении зародыши возникают редко и распространяются на поверхности по кристаллитам, демонстрировалось на некоторых

очень хороших микрофотографиях. Было показано, что форма эмбриональных кристаллов связана с кристаллической структурой металла и их ориентация изменялась от зерна к зерну [33].

Работа, проведенная в лаборатории Финга, показала, что пленки, образованные на металле при низких температурах, могут быть аморфными. Харт, например, нашел, что оловянная фольга, выдержанная на воздухе ниже  $130^{\circ}\text{C}$ , покрывается аморфной пленкой, в то время как при более высокой температуре пленка кристаллическая [34].

Возможно, что кристаллические пленки менее защитны, чем аморфные, поскольку передвижение может легче происходить вдоль границ кристаллов, где атомы упакованы менее плотно, чем внутри зерен (см. фиг. 79, стр. 347). Милс для объяснения внезапного изменения скорости окисления, наблюдаемого на определенном этапе при окислении меди, считает, что первично образовавшаяся пленка псевдоморфна и продолжает структуру нижележащего металла; затем она рекристаллизуется и становится менее защитной [35].

### КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ПО ИХ ПОВЕДЕНИЮ ПРИ ОКИСЛЕНИИ

**Благородные металлы.** На одном металле рост окисной пленки в зависимости от температуры и времени выдержки в кислороде следует различным законам, однако, разные металлы, подвергнутые действию кислорода при сравнимых температурах, ведут себя совершенно различно. В случае благородных металлов поведение определяется больше природой образующейся окисной пленки, чем сродством металла к кислороду. Очевидно, если металл не имеет сродства к кислороду (т. е. когда окисел не устойчив и разлагается на металл и кислород при рассматриваемой температуре), никакого окисления ожидать нельзя. Таким свойством обладают только благородные металлы<sup>1</sup>; благородные металлы окисляются при нагреве даже при весьма низких давлениях кислорода. Поверхность может остаться чистой и блестящей, если окисел летуч, что может случиться, например, у молибдена (детально об окислении молибдена см. литературу [38], [39]).

Из оптических исследований Тронстада следует, что серебро медленно окисляется при нагревании на воздухе ниже  $180^{\circ}\text{C}$  и что, когда температура поднимается выше  $180^{\circ}\text{C}$ , окисел разлагается. Давление кислорода, по равновесию  $2\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ag} + \text{O}_2$ , при  $180^{\circ}\text{C}$ , вероятно, становится равным  $\frac{1}{5} \text{ ат}$ , что достаточно хорошо согласуется с термодинамическими данными Эллингема. Однако при охлаждении не происходит обратного изменения, и наблюдение Тронстада не получило полного объяснения. То обстоятельство, что трехмерный окисел разлагается приблизительно при  $180^{\circ}\text{C}$ , не отрицает существования двухмерной пленки и при значительно более высоких температурах, так как давление диссоциации такого хемосорбированного кислорода на поверхности металла значительно ниже. Такая пленка, вероятно, образуется при высоких температурах. Так, Е. Дейвис обнаружил пленку толщиной примерно  $5 \text{ \AA}$  на серебре, нагретом в кислороде при  $800^{\circ}\text{C}$ . Пленка отсутствует на серебре, нагретом в водороде при  $450^{\circ}\text{C}$ . Это не противоречит различным опубликованным данным, но рекомендуется изучить и сравнить следующие статьи [40].

Если серебро расплавить на воздухе, то в нем растворится кислород, так как разбавленный раствор кислорода или окисла в серебре находится в равновесии с кислородом при  $\frac{1}{5} \text{ ат}$ . При охлаждении ниже точки плавления выделяющиеся кристаллы твердого серебра почти свободны от кислорода, а концентрация последнего в жидком металле повышается, вследствие

<sup>1</sup> Изменения свободной энергии, сопровождающие процессы окисления, удачно собраны в диаграммах, составленных Эллингемом [36]. Более полные диаграммы составлены Глассером [37].



чего происходит внезапное выделение газа. Если затвердевание происходит под высоким давлением, то между зернами обнаружится эвтектика из серебра и окиси серебра, что было показано Алленом [41] (особо см. его микрофотографию на стр. 320).

На золоте в обычных условиях окисного слоя не образуется. Измерения электрического сопротивления при контакте конуса с закругленным накопечником с движущейся пластинкой (оба сделаны из золота), произведенные Вильсоном, показали, что в данном случае, вероятно, имеется некоторая адсорбция кислорода, которая заметно влияет на сопротивление, если измерять при очень небольших нагрузках; он не получил доказательств присутствия окисной пленки в ее обычном значении [42]<sup>1</sup>.

Вильсон нашел, что платина, дегазированная в вакууме, ведет себя подобно золоту, но если дегазации произведено не было, то сопротивление выше вычисленного при предположении, что поверхность металла чистая. Является ли это расхождение следствием наличия слоя окисла или твердого раствора кислорода в платине, не известно. Определенные изменения окраски, наблюдавшиеся при нагревании платины в более ранних исследованиях, теперь обычно приписываются загрязнению. Явление, описанное в классической работе Райдила и Уонсброу-Джонса, которые нашли, что платиновая проволока, нагретая при 1670—2170° С в сосуде, окруженном жидким воздухом, теряет в весе больше, если сосуд содержит кислород, чем если он эвакуирован, объясняется тем, что потеря частично может быть вызвана окислением металлической поверхности и частично — улетучиванием металла при соединении его с кислородом в газовой фазе. Однако Хант установил, что платина и иридий по существу свободны от окисных пленок при всех температурах вплоть до их точек плавления [45].

**Правило Пиллинга и Бедворса.** В своей классической работе в 1923 г. Пиллинг и Бедворс разделили металлы, которые покрываются окисными пленками, на два основных класса:

1. Ультралегкие металлы, которые при окислении дают окисел, занимающий меньший объем, чем металл, использованный для его образования.

2. Прочие металлы, у которых окисел, если он не испытывает сжатия, занимает больший объем, чем объем металла, из которого образован окисел.

Простое вычисление показывает, что в первом классе находится натрий, калий, кальций и магний, а во втором — все более тяжелые металлы (железо, медь, свинец, цинк), а также некоторые легкие металлы (алюминий, бериллий и титан).

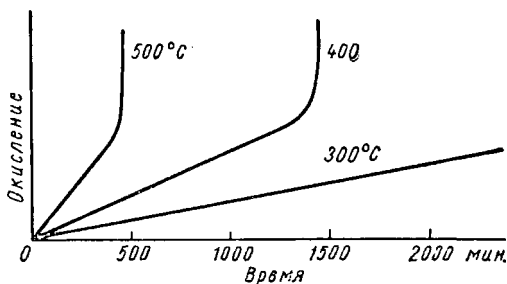
Пиллинг и Бедворс доказывают, что окисная пленка на металлах первой группы должна быть пористой и незащитной, а на металлах второй группы — плотной и защитной. Придя к этому заключению, они предположили, что окисная пленка растет при движении кислорода внутрь до достижения металла [46].

Позже Пфайль (стр. 40) показал, что иногда металл движется наружу до встречи с кислородом. По этой причине необходим некоторый пересмотр правила Пиллинга и Бедворса. Тем не менее, отношение между объемом металла и объемом окисла, которому Пиллинг и Бедворс придавали большое значение, сохраняет свою силу. В самом деле, если считать, что первоначальные взгляды Пиллинга—Бедворса не пригодны к случаям, когда окисел растет при движении металла наружу, то объемное соотношение может помочь решить важный вопрос, будет ли двигаться кислород внутрь или металл наружу. На металле, для которого расчет предсказывает обра-

<sup>1</sup> Результаты работ Карпентера и Мэра [43] указывают, что окисел золота устойчив в газовой фазе при высоких температурах. См. также литературу [44], где по микроскопическим наблюдениям и измерениям времени пассивации сделано заключение, что золото, выдержанное на воздухе при комнатной температуре, покрывается окисной пленкой.

зование пористого окисла, кислород может двигаться внутрь в виде молекулы через поры непосредственно до неизмененного металла, так что движение внутрь является преимущественным, в то время как пористость пленки будет заметно препятствовать движению катионов наружу. При прочих равных условиях переход кислорода внутрь более вероятен для металлов первого класса, чем второго.

**Ультралегкие металлы.** Пиллинг и Бедворс изучали окисление проволоки из кальция, измеряя увеличение электрического сопротивления, по мере окисления наружных слоев. При 300° С (фиг. 6) кривая имеет вид прямой и скорость окисления постоянна, указывая, что образовавшаяся пористая пленка не имеет защитного свойства, как и следует из правила. При 400 и 500° С кривые вначале прямолинейны, но по достижении определенной толщины пленки, внезапно поднимаются, вероятно, вследствие ухудшения теплоотдачи через пленку такой толщины и температура повышается. При 550° С кальциевая проволока воспламеняется, бурно горит, и остается порошкообразный, частично сплавленный окисел.



Фиг. 6. Кинетика окисления кальция по потере электросопротивления проволоки; ординаты пропорциональны количеству поглощенного кислорода (Пиллинг и Бедворс). (В сухом кислороде поведение кальция отличается — см. текст.).

Водяной пар (3%) ускоряет реакцию, которая при комнатной температуре идет с очень малой скоростью и заметно большей при 50° С [47].

Когда Пиллинг и Бедворс опубликовали свои результаты, считалось, что наклон прямых, полученных для 300, 400 и 500°, представлял «скорость химической реакции» между кальцием и кислородом; полагали, что поры в окисной пленке достигают неизмененного металла и нет физического ограничения для притока кислорода. Данн и Уилкинс высказали соображения, что если бы окисление действительно управлялось скоростью химической реакции, то процесс с температурой ускорялся бы значительно сильнее. Они предположили, что самый нижний слой окисла, находящийся на металле, является сплошным и псевдоморфным. Понятно, что вследствие изменения объема при окислении он деформирован и разрушается, образуя пористый слой, как только превышает некоторую толщину. Дальше, согласно этой точке зрения, на поверхности металла всегда имеется сплошной слой постоянной толщины, который находится в состоянии растяжения, но, будучи скреплен с металлической основой, не разрывается, если критическая толщина не превзойдена; снаружи его имеется более толстый слой пористого окисла, в котором напряжения сняты вследствие образования пор. Скорость окисления управляется прохождением кислорода через внутренний слой постоянной толщины, и она остается постоянной пока температура не поднимется [48].

Имеется другая независимая причина для предположения, что даже в том случае, когда масса окисла по виду пориста и не имеет защитных свойств, скорость управляется движением через твердый окисел. В противном случае было бы безнадежно стараться замедлить окисление, например, магния, легирующими добавками, если бы они не могли оказать на пленку такого сильного воздействия, чтобы снизить объем разрушенного металла

до объема образовавшегося окисла. В настоящее время Хадл умеренными добавками к магнию достиг заметного уменьшения его воспламеняемости. Это трудно объяснить, если не допускать, что движение происходит через твердый окисел, а не через поры. Он нашел, что нелегированный магний был устойчив до  $400^{\circ}\text{C}$ ; выше этой температуры пленка растрескивалась, отслаивалась и превращалась в порошок; воспламенение наблюдалось около  $500^{\circ}\text{C}$ . Металл высокой чистоты оказался наиболее устойчивым, многие добавки способствовали разрушению пленки; а небольшие добавки кальция и бериллия поднимали температуру, при которой окисление становилось заметным, до  $600^{\circ}\text{C}$  [49].

Новая работа, выполненная в Оук Ридж, ясно показала, что окисление натрия в сухом кислороде начинается быстро, но, по крайней мере при низких температурах, потом идет исключительно медленно, показывая, что пленка обладает некоторыми защитными свойствами. Толщина, при которой рост пленки практически прекращается, соответствует  $50\text{ \AA}$  при  $79^{\circ}\text{C}$ . При  $48^{\circ}\text{C}$  толщина достигает  $1500\text{ \AA}$ , что значительно выше, чем предельная толщина пленки, достигаемая на меди при таких температурах. При  $48^{\circ}\text{C}$  рост пленки происходит не очень медленно и повышается после 25 000 мин. Результаты согласуются с мыслью Данна и Уилкинса о том, что пленка, хотя растянутая, не должна разрушаться под действием внутренних напряжений, пока не достигнута определенная толщина. Тот факт, что, даже в этой области толщин, окисление происходит быстрее на натрии, чем на меди, согласуется с теорией сжатия Хадла, согласно которой движение вещества через сплошную пленку управляется энергией, необходимой ионам, чтобы пройти путь от одной стороны к следующей; это движение происходит значительно быстрее, если ионы находятся друг от друга на достаточном расстоянии. По этому вопросу следует изучить работы [50].

**Горение металлов.** Так как ультралегкие металлы при отсутствии усложняющих факторов окисляются с постоянной скоростью до тех пор, пока тепло, выделяющееся во время реакции, удаляется, то ясно, что при недостаточном отводе тепла температура поднимается и реакция пойдет быстрее и быстрее. Следовательно металлы, подобные натрию, калию, магнию и кальцию, будучи нагреты на воздухе, могут в результате окисления разогреваться, достигая температуры, при которой окисел становится раскаленным; другими словами, металлы этого класса «горят на воздухе».

Металлы, образующие компактные окислы, обычно на воздухе не горят. В этом случае скорость окисления при постоянной температуре будет убывать по мере утолщения пленки. Если даже в начальных стадиях все выделяющееся тепло не удалено, небольшой подъем температуры не будет возмещать влияния утолщения пленки. Таким образом, в основном эти металлы, при условии, что они компактны, не горят. Даже «тяжелые» металлы могут гореть на воздухе, если они находятся в виде губки, тонкого порошка или очень тонкой проволоки, так как при высоком отношении поверхности к объему может последовать быстрое окисление, сопровождающееся выделением большого количества тепла. Подъем температуры в зависимости от нагреваемой массы будет самоускоряться, и окисление будет происходить быстрее, несмотря на увеличение толщины пленки; в таком случае и тяжелый металл может быть назван «загорающимся». Горение такого типа более вероятно, если температура, до которой вначале нагрет образец, высока или если атмосфера состоит из кислорода, а не из воздуха. В случае проволоки чем меньше диаметр, тем ниже температура, необходимая для того, чтобы началось ее горение [51]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Уанклин добавляет: 1. У некоторых металлов, в том числе у Mg, высокое давление пара металла является добавочным фактором, влияющим на окисление и воспламенение. 2. Воспламенение не должно наступать, если тепло, выделяющееся при реакции, превосходит тепло,

В работе Дейвиса (стр. 31) порошок железа (80 меш) для уменьшения количества окислов на каждой частице порошка был нагрет в водороде при  $360^{\circ}\text{C}$ , охлажден до  $40^{\circ}\text{C}$  и затем выдерживался в атмосфере кислорода. Как только кислород впускался в сосуд, порошок накалялся. Исследование X-лучами обнаружило магнетит, закись железа, металлическое железо. Наличие последнего показывает, что окисление не проникло до центра частиц.

**Металлы, на которых образуется компактная окисная пленка при движении кислорода внутрь.** Если окисная пленка образовалась на металле второго класса при передвижении кислорода внутрь, то, вероятно, окисел будет находиться в деформированном состоянии; в направлении, параллельном поверхности, атомы будут расположены ближе друг к другу, чем в общей массе недеформированного окисла, а в направлении, перпендикулярном к поверхности дальше друг от друга, чем обычно. Кроме того, если в металле до окисления были внутренние напряжения, то они будут «наследоваться» окислом и могут повышать или понижать деформацию, возникающую вследствие различия в объеме окисла и металла. В общем, металл, который подвергался какой-либо поверхностной обработке, будет в поверхностном слое находиться или под напряжениями сжатия, уравновешенными растягивающими напряжениями в нижележащих слоях, или соотношения будут обратными. В обоих случаях в пленке имеется такое распределение напряжений, которое стремится заставить ее скручиваться, когда она отделяется от металлической основы. Если не имеется «наследственных» напряжений, а только деформация вследствие изменения объемов, пленка не скручивается, а морщится<sup>1</sup>.

Реальность этих внутренних напряжений доказана экспериментами на пленках никеля, полученных нагревом. Эти пленки, по-видимому, образуются частично вследствие передвижения кислорода внутрь — частично вследствие передвижения металла наружу (стр. 40). Пленки поверхностно окисленного никеля были перенесены на стекло методом, описанным на стр. 715. Когда пластик размягчается при подогреве, пленка принимает свободное очертание; более тонкие из них скручиваются, а более толстые морщиваются [54].

Хадл думает, что сжатия не происходит даже при движении кислорода внутрь, если металл сошлифован на величину порядка атомного размера. На обычных поверхностях образование окисла в микротрещинах вызывает увеличение объема и сжимающие напряжения; эта точка зрения заслуживает тщательного рассмотрения [55]<sup>2</sup>.

удаляющееся при охлаждении, так как скорость потери тепла повышается (включая проводимость, конвекцию и радиацию) по мере того, как металл становится горячее, чем окружающая среда. Таким образом, возможно, что будет устойчива температура выше температуры окружающей среды. Если скорость выделения тепла растет настолько, что обгоняет скорость удаления тепла, температура может повышаться (в принципе) неопределенно. На практике она поднимается, пока скорость реакции ограничена подводом кислорода к реагирующей поверхности. Это изменение в контролирующем факторе должно быть включено в определение «воспламенение» [3]. Когда металлы второго класса горят на воздухе, их поведение сильно зависит от их предыдущей истории. Длительная выдержка при относительно низкой температуре приводит к образованию толстой защитной пленки и меньшей скорости окисления при более высоких температурах и соответственно к более высокой температуре воспламенения (см. литературу [52]).

<sup>1</sup> Если пленка состоит из двух слоев, она может скручиваться. Двойные пленки на железе, состоящие из  $\alpha$ -окиси железа на магнетите, скручиваются в компактные рулоны [53].

<sup>2</sup> Уанклин добавляет: 1. Этот довод логичен, предполагая, что повышение объема происходит за счет движения наружу внешней окисленной поверхности в перпендикулярном направлении. Если (например, по кристаллографическим причинам) это условие не выполняется и в общем некоторое расширение идет параллельно поверхности, то будут возникать напряжения. 2. При росте пленки внутрь настоящее залечивание трещин невозможно, так как они остаются позади промежуточной поверхности, у наружной поверхности; в некоторых случаях стенки трещин могут соединяться под воздействием сжимающих усилий.

То, что компактные пленки на более тяжелых металлах находятся под действием сжимающих напряжений, параллельных к поверхности, возможно, делает их более защитными, чем если бы напряжений не было. Почти несомненно, что стенки у некоторых трещин, существующих в пленке, плотно сжаты вместе. Деформация не может разрушить очень тонкую пленку; сморщивание пленки, которое получается после переноса на пластик, не происходит, пока пленка плотно прилегает к металлу. Сморщивание может произойти только после отделения пленки, и для тонкой пленки работа, необходимая для отделения, будет превышать понижение в энергии вследствие снятия напряжения, что произойдет, когда пленка будет освобождена. Таким образом, тонкие пленки металлов этой группы, образовавшиеся проникновением кислорода внутрь, будут высоко защитными.

При определенных толщинах этот довод мало применим, так как уменьшение энергии вследствие снятия напряжений может быть достаточным для отделения пленки (стр. 29, сноска). Поэтому можно ожидать, что пленки разрушатся самопроизвольно, когда будет достигнута определенная толщина. Эти рассуждения подтверждаются. Окисление титана в значительной степени происходит по механизму прохождения кислорода внутрь через пленку. Анионы кислорода используют свободные места в решетке и, когда кислород достигнет промежуточной поверхности металл—окисел, часть его образует с металлом твердый раствор, а часть его расходуется на образование нового окисла, и пленка растет. Пленка находится в деформированном состоянии, и, когда достигается определенная толщина, она разрушается и теряет защитные свойства. Вопрос был тщательно изучен Дженкинсом, который пишет: «Наблюдение структуры пленок, образовавшихся на титане, показывает, что тонкая, плотная, сероватая пленка, возникающая при низких температурах, заменяется при высоких — толстой, пористой, желто-коричневой. Эта окалина в значительной степени состоит из разрушенных слоев окисла, подобно естественному пласту горной породы. Изменение в пленке, вероятно, происходит, когда тонкая, плотная пленка вырастает выше некоторой толщины, и тогда увеличившиеся в пленке напряжения могут частично разрушить наружные слои. Эти напряжения являются следствием образования окисла на промежуточной поверхности между пленкой и металлом» [56].

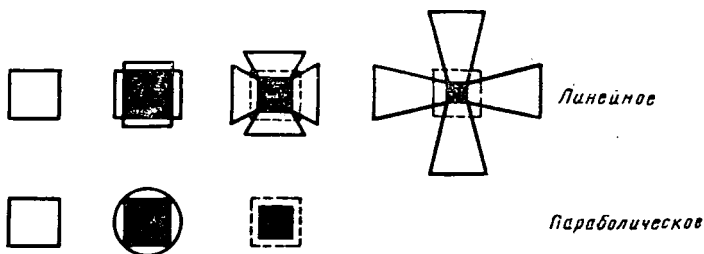
Дженкинс показал, что при низких температурах закон окисления является параболическим и управляется диффузией кислорода через компактную пленку. При промежуточных температурах он также параболический, пока компактная пленка не достигнет критической толщины, и внезапно разрушится, образуя пористую пленку. Тогда дальнейший рост следует линейному закону. При еще более высоких температурах снова происходит параболический рост. Вероятно, в этой температурной области напряжения, вызывающие разрушение, снимаются отжигом и спеканием, и пленка остается относительно защитной.

Состав пленок, образующихся при высоких температурах, сложен; ниже слоя  $\text{TiO}_2$  обычно расположен слой  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , под ним слой переменного состава, вероятно  $\text{TiO}$  со свободными местами анионов. Основываясь на указанных экспериментах, можно заключить, что при высоких температурах, очевидно, титан движется наружу, а кислород — внутрь [57].

Таким образом, пленки титана обладают защитными свойствами при низких температурах, но не обладают ими при высоких. Удивительные защитные свойства пленки титана, предотвращающие воздействие на металл кислоты и растворов хлоридов, равно как и то обстоятельство, что защита не нарушается поверхностными дефектами (что часто случается на металлах, у которых окисные пленки образуются при передвижении наружу), будут описаны позже (стр. 314). Защитные пленки, образующиеся при комнатных температурах, тонки и невидимы. В противоположность этому, титан оказывает слабое сопротивление горячим окислительным газам.

Ценные сведения были сообщены Кофштадом и Хауффе. Их наблюдения, полученные с радиоактивными изотопами, доказывают наличие движения кислорода внутрь. Они указывают, что кислород более растворим в  $\alpha$ -титане, чем в  $\beta$ -титане, в связи с большим параметром решетки в первом. Все три окисла, а именно:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}$  — в пленках имеют переменные составы, изменяющиеся в ощутимых пределах;  $\text{TiO}$ , который имеет структуру каменной соли, обладает самым широким диапазоном составов от  $\text{TiO}_{0,6}$  до  $\text{TiO}_{1,25}$ . Кривая роста изменяется с температурой и длительностью окисления, будучи в различных случаях: 1) логарифмической; 2) кубической; 3) параболической; 4) линейной; 5) ломаной, вследствие образования трещин в линейный период [58].

Цирконий, который стоит в той же группе периодической системы, что и титан, имеет аналогичные свойства. Доказательства в пользу того, что кислород движется внутрь, основываются на тщательных экспериментах



Фиг. 7. Образование «крестообразных» окислов. Наблюдается при прямолинейном росте пленки в противоположность параболическому (Кифер и Кёльбель).

с применением индикаторов. Индикаторы после окисления обнаружены снаружи пленки, а на меди они найдены внутри или под пленкой. Отмечается также другая характерная черта внутреннего роста — образование по ребрам образцов после окисления продольных желобков, вследствие чего появляется, как называют немцы, крестообразная структура. Такое же явление замечено при окислении вольфрама, а также на титане, помещенном в расплавленный алюминий.

Шейл считает, что оно происходит при прямолинейном росте пленки в противоположность параболическому росту (фиг. 7), но такой взгляд не универсален [59].

Если стойкость циркония при низких температурах связана с продольным сжатием окисной пленки, то ясно, что она связана с продольным растяжением металла под пленкой, и если металл недостаточно прочен, чтобы противостоять такому растяжению, защиты не будет. Недавняя работа в лаборатории Эрангеля подчеркивает значение этого фактора. На цирконии, нагретом в воздухе ниже  $500^\circ\text{C}$ , образовалась компактная окисная пленка, которая осталась тонкой; при более высоких температурах пленка стала с поверхности порошкообразной и имела сложную внутреннюю структуру. Вероятно, что выше  $500^\circ\text{C}$  металлическая основа недостаточно прочна, чтобы сопротивляться деформации, и самозащита против окисления ухудшается.

Легированные добавки, предназначенные, чтобы сообщать устойчивость против сильного окисления при высоких температурах, должны выбираться так, чтобы одновременно увеличивать сопротивление течению металлической фазы [60].

Большинство экспериментальных работ по цирконии относятся к окислению в чистой воде, нагретой под давлением. Этот случай не является простым

окислением, при нем наблюдается аналогичное с уже упомянутым внезапное разрушение пленки и о нем следует упомянуть здесь. Когда цирконий находится в горячей воде, пленка растет медленно, со скоростью, которая падает по мере увеличения толщины, пока внезапно в некоторой точке, называемой критической, пленка скалывается, оставляя металл почти незащищенным. Имеются специальные сплавы, содержащие олово и другие элементы, которые устраняют скалывание. Из известных сплавов лучшим является циркалой<sup>1</sup>, но даже у этого сплава в определенный момент происходит внезапное повышение скорости реакции, связанное с превращениями в пленке. Следовательно, во всех случаях как будто имеется ухудшение защитных свойств, которое может принимать различные формы и зависеть от нескольких факторов. Возможно, что разрушение и скалывание пленки и превращение, наблюдаемые в ней — два различных явления, объясняемые различным причинам. Томас и Касс предполагают, что разрушение связано с выделением водорода из металла, но что превращение определено с ним не связано. Исследования, проведенные в институте Баттела в воде при высокой температуре (316° С), показывают, что в пленке происходит кристаллографическое изменение — окись циркония из тетрагональной переходит в моноклиническую, однако это не является доказательством того, что непосредственной причиной нарушения защитных свойств является изменение кристаллической структуры. Разрушение пленки сопровождается видимым изменением. Прежде всего на пленке, если она тонкая, образуются цвета побежалости, изменяющиеся от зерна к зерну; позже она становится черной. Эта пленка является защитной, и скорость коррозии остается небольшой, пока поверхность не покроется белым порошкообразным веществом, и тогда коррозия ускоряется.

Автор склонен считать, что нарушение защитных свойств происходит вследствие сжимающих напряжений, скопившихся в пленке, но следует изучить различные точки зрения [61].

Цирконий, подобно титану, обладает хорошей устойчивостью в кислотах и щелочах, однако устойчивость, которая зависит от сильно сжатой пленки, имеет свои недостатки. Даже в отсутствие коррозионных реагентов имеется опасность взрыва или загорания, если пленка разрушится, обнажив сильно активный металл. Происходили несчастные случаи, когда длительно спокойно хранившееся большое количество циркониевого скрапа было слегка смочено водой. И очень тонкая пленка может самопроизвольно растрескаться, если извне приложено небольшое количество энергии посредством удара или трения; если пленка в таких условиях скалывается или разрушается, обнажая металл, возможно возникновение бурной реакции с выделением большого количества тепла. Быстрое выделение водорода может привести к взрыву смеси водород—воздух; распространяющееся давление сможет разорвать пленку на цирконии в разных местах и вызвать много вторичных взрывов. Скоро весь запас скрапа запылет, и струи воды, направленные непосредственно на него, могут только ухудшить положение. При транспортировке циркониевого скрапа должно быть уделено большое внимание устранению вибрации.

**Металлы, образующие компактные окисные пленки, при движении катионов наружу.** В случае, когда рост пленки происходит вследствие передвижения катионов металла через пленку наружу и занятия ими мест между ионами кислорода, находящимися на внешней поверхности, образование свежих слоев окисла, казалось, не должно сопровождаться развитием в пленке больших напряжений, так как поступающие ионы имеют полную возможность занять положение с минимальной энергией. В действительности,

<sup>1</sup> Состав его 1,5% Sn, 0,12% Fe, 0,1% Cr, 0,05% Ni, остальное цирконий. Циркалой 3 с 0,25% Fe и 0,25% Sn имеет превосходную устойчивость.

согласно принципу кристаллохимического соответствия (стр. 32, примечание), могут возникнуть некоторые напряжения, но они менее опасны, чем напряжения, возникающие из-за различия объема металла и окисла или из-за внутренних напряжений, остающихся в металле, который был деформирован до окисления. С другой стороны, движение атомов от металла в пленку в виде ионов приводит к накоплению вакансий в промежуточной поверхности, которые могут коалесцировать с образованием раковин, так что местами сцепление пленки с металлом нарушается. Кроме того, хотя пленка не будет воспринимать напряжения от металла, передвижение металла с внешнего слоя в пленку может нарушить равновесие между сжимающими и растягивающими усилиями и появится результирующее напряжение, которое может местами разорвать пленку. Такие соображения, более полно развитые на стр. 105, объясняют, почему пленка на железе и цинке менее защитна против, например, растворов хлоридов, чем пленка на титане, и почему разрушение наблюдается у поверхностных дефектов.

По вопросу величины деформации, которая может возникнуть в пленках, образованных движением катионов наружу и обладающих кристаллохимическим соответствием с металлической основой, имеются различные точки зрения. Если в решетке окисла и в решетке металла существуют плоскости с примерно одинаковым расстоянием между атомами, то следует ожидать, что рост пленки начнется на подобных плоскостях и будет продолжаться, следуя этой структуре. То, что это действительно случается, показано исследованием рентгеновскими лучами в работе Мела и др. [62].

В тех случаях, когда это соответствие не соблюдается точно, в окисле должна появиться небольшая деформация. В случае поликристаллического металла деформация будет изменяться от кристалла к кристаллу. Таким образом, расстояние между ионами (в направлении параллельном к поверхности) в окисле, покрывающем одно зерно, и в окисле, покрывающем соседнее зерно, будет различно, и энергия, необходимая для иона, чтобы пройти свой путь от одной стороны к другой, будет также различна. Можно ожидать, что это повлияет на скорость движения через пленку, даже если окисел кристаллизуется в кубической решетке<sup>1</sup>. Если рост пленки подчиняется параболическому закону, то значение  $k$  будет изменяться с направлением кристалла, что объясняет очень красивое явление, наблюдаемое многими экспериментаторами. Когда разрез поликристаллического металла нагревается в кислороде с целью получить пленки, соответствующие цветам побежалости, то зерна окрашиваются неодинаково. Это указывает на то, что толщина пленки на каждом зерне различна.

Изменение скорости окисления с направлением кристалла подробно изучалось А. Т. Гоутми и Бентоном и др. [63].

**Раковины у основания пленки.** Более существенным, чем деформации, возникающие при движении катионов наружу, является возможность образования раковин у основания пленки. Где бы ни перешел атом в окисную пленку в виде иона, позади остается вакансия. Вакансии могут диффундировать через металл так же хорошо, как через окисел, и могут соединяться одна с другой. Поэтому, вместо огромного числа вакансий атомного размера, рассеянных на границе металл—окисел, может иногда образоваться небольшое число пустот, достаточно больших, чтобы быть видимыми под микроскопом. Образование таких пустот может быть объяснено только диффузией вакансий.

Это явление может быть лучше понято, если вспомнить, что когда некоторое число кристаллов какой-либо соли помещено в насыщенный раствор,

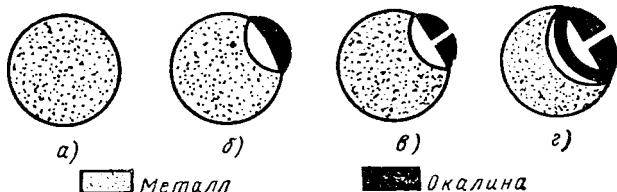
<sup>1</sup> Согласно исследованиям некоторых авторов, скорость движения через кубический кристалл не зависит от направления. Автор сомневается в этом даже в случае недеформированных кубических кристаллов. Если же кристаллы деформированы, то это предположение, безусловно, неправильно.



то часто большие кристаллы растут, а маленькие — исчезают, вследствие чего уменьшается поверхностная энергия системы. Подобно этому, если в одной точке на промежуточной поверхности металл — окисел появилась достаточно большая раковина, она будет продолжать расти за счет вакансий атомных размеров, находящихся вокруг нее.

Замечательный пример был получен в лаборатории Фонтана на тонком листе железа, нагретом при  $1090^{\circ}\text{C}$ . Было обнаружено, что окалина отставала только с одной стороны; она была отделена от металла большой узкой раковиной. На другой стороне листа окалина плотно прилегала к металлу; очевидно, раковина на одной стороне адсорбировала вакансии с противоположной стороны металла, и поэтому щель между окислом и металлом образовалась только на одной поверхности.

Такое же исследование проводилось на проволоке. Если бы проволока (фиг. 8, а) покрывалась окислом при движении кислорода внутрь, она должна была превратиться в проволоку из твердого окисла несколько большего размера. Если механизм образования окисла связан с движением катионов на-  
ружу, то можно ожидать, что металлическая проволока превратится в «трубку» окисла. Именно такой результат и был получен, но трубка была очень несимметрична. Во-первых, полость; покры-  
тая рыхлой окалиной, об-  
разовалась с одной стороны (фиг. 8, б); окалина через некоторое время прорвалась в одном месте (фиг. 8, в), и на дне первой полости образовался свежий слой окиси, который через некоторое время перекрыл вторую полость (фиг. 8, г). Позже появились другие полости, и, в конечном счете, трубка состояла из многих отдельных каналов [64].



Фиг. 8. Образование пустот и сложной окалины на железной проволоке (схематично), по Данингтону, Беку и Фонтану.

Если окисел достаточно пластичен, то, опускаясь, он может совершенно заполнить полость, как это показано экспериментами, проведенными на медных шарах и трубках при  $1000^{\circ}\text{C}$  [65].

Это пластическое течение, которое часто предупреждает образование раковин, может быть результатом самопроизвольного движения катионов и анионов в двух направлениях, как уже указывалось раньше. При высоких температурах, при которых окисел пластичен, значительная полость, вероятно, может заполниться при падении перекрытия, причем восстанавливается контакт с дном (этим путем поверхностная энергия уменьшится). Таким образом, окисление будет происходить плавно, и если условия благоприятны для параболического роста, то кривые будут иметь небольшие отклонения от этого закона.

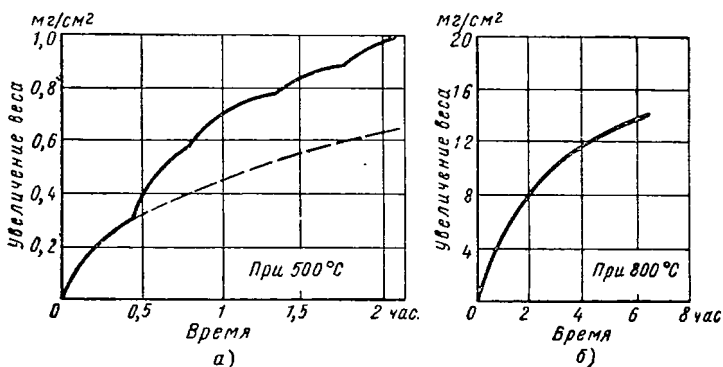
Если же окисление происходит при такой температуре, при которой окисел не пластичен, перекрытие может удерживаться хуже, если полость распространилась на большую часть площади образца. Допуская, что через перекрытие кислород не проходит, полость будет расширяться, и окисление, в конце концов, сильно замедлится. С другой стороны, если окалина периодически ломается, то замедлившееся окисление при каждой поломке внезапно ускоряется. Это было показано в прежней работе Пиллинга и Бедворса (стр. 43). Для меди была получена плавная кривая при  $800^{\circ}\text{C}$ , при которой окисел пластичен, и ломаная кривая при  $500^{\circ}\text{C}$ , при которой окисел хрупкий (фиг. 9).

Если же окисление происходит при такой температуре, при которой окисел не пластичен, перекрытие может удерживаться хуже, если полость распространилась на большую часть площади образца. Допуская, что через перекрытие кислород не проходит, полость будет расширяться, и окисление, в конце концов, сильно замедлится. С другой стороны, если окалина периодически ломается, то замедлившееся окисление при каждой поломке внезапно ускоряется. Это было показано в прежней работе Пиллинга и Бедворса (стр. 43). Для меди была получена плавная кривая при  $800^{\circ}\text{C}$ , при которой окисел пластичен, и ломаная кривая при  $500^{\circ}\text{C}$ , при которой окисел хрупкий (фиг. 9).

Физические свойства пленки сильно зависят от незначительных добавок к металлу. Как показал Тайликот, чистые пленки закиси меди в высшей

степени пластичны при повышенной температуре; но пленки, образовавшиеся на меди, содержащей фосфор, значительно менее пластичны, благодаря присутствию фосфида меди. Такие пленки шелушатся при охлаждении, так как они не выдерживают усилий, возникающих из-за разницы термического сжатия окисла и металла. На меди, свободной от фосфора, окисел выдерживает эти усилия и плотно прилегает к металлу. Но, даже при постоянной температуре, пленки могут быть в каком-нибудь месте нарушены после того, как они достигли некоторой толщины. Тайликот применил регистрирующие весы, которые дают возможность проследить за изменением веса образцов в течение нескольких дней. Результаты этих испытаний ясно показывают наличие внезапных переломов на кривых окисления — время [66].

Каплан и Коен пытались установить связь между числом перегибов на кривых окисления сплавов железо-хром и числом слоев окалины, обнаруженных на образце, которые, вероятно, являются перекрытиями после-



Фиг. 9. Окисление меди (Пиллинг и Бедворс).

довательно образующихся пустот. Полного соответствия ожидать трудно, так как некоторые из пустот не распространяются на всю поверхность образца, однако во многих случаях имеется удовлетворительное соответствие, которое подтверждает, что внезапное повышение скорости окисления происходит при появлении в перекрытии дефекта, когда на дне полости образуется новая пленка окисла [67].

Можно сослаться на многие другие примеры ломаных кривых окисления (скорость — время). В своей ранней работе Вернон наблюдал резкий перелом на кривой, характеризующей увеличение веса алюминия, находящегося несколько месяцев в помещении. Работа проводилась в Лондоне. Иногда казалось, что окисление закончилось, но вдруг вес снова увеличился [68].

Эти соображения могут объяснить, почему лабораторные эксперименты не всегда правильно предсказывают поведение материала на практике при более длительных и тяжелых условиях работы, чем те, которые обычно бывают при научном исследовании. Для технической оценки материалов применяются длительные испытания при переменных температурах и с умышленным повреждением пленки.

Если вакансии не коалесцируют с образованием больших раковин, они, тем не менее, уменьшают площадь, через которую могут двигаться атомы металла в окалину в виде ионов; таким образом, эффективная площадь, доступная для процесса окисления, сокращается. Скорость окисления вследствие этого уменьшается быстрее, чем предсказывает параболический закон, и вычисления (стр. 758) показывают, что в идеальных условиях положение будет описываться логарифмическим законом. Возможно, что таким путем могут быть объяснены некоторые случаи подчинения логарифмическому закону в условиях, когда должен бы ожидаться параболический рост пленки.

С другой стороны, образование полости может послужить причиной ухудшения сцепления и разрушения пленки, которая в противном случае могла бы быть защитной. Гульбрансен и Андрию, изучая окисление никеля высокой чистоты, зарегистрировали, что ниже  $900^{\circ}\text{C}$  пленка защитная, но при более высоких температурах скорость окисления падает не так быстро, как следует по параболическому закону. Выше  $1000^{\circ}\text{C}$  окисел отскакивает от металла. Является ли это следствием образования полости или по другой причине — в настоящее время не установлено [69].

Образование полостей под пленками привлекло внимание многих исследователей; особый интерес представляют следующие статьи [70].

**Образование на пленках отростков.** Внутренняя поверхность пленки часто сцепляется с металлом в результате преимущественного роста внутрь вдоль границ зерен или по другим ослабленным местам; этот вопрос обсуждается на стр. 68. Внешняя поверхность невооруженному глазу часто кажется гладкой, хотя иногда видны трещины; при некоторых обстоятельствах появляются пузыри, связанные с пустотами (стр. 77) или образующиеся, как в случае меди, при наличии двух окисных слоев с различными коэффициентами термического расширения (стр. 31). Даже когда пленка кажется гладкой, электронным микроскопом можно определить отростки, образующиеся, вероятно, из пор в пленке. Пфефферкорн указывает на наличие игл, растущих под прямым углом к поверхности, а Халлидей и Херст описывают образование возвышений в виде пузырей или бугров. На алюминии, который был нагрет в течение 30 мин. при  $500^{\circ}\text{C}$ , самый маленький бугор имел высоту в  $60\text{ \AA}$  и диаметр  $0,5\mu$ . На никеле, окисленном в течение 15 мин. при  $500^{\circ}\text{C}$ , образовалась желтая пленка  $\text{NiO}$  с буграми высотой до  $0,5\mu$  и диаметром  $5\mu$  [71].

**Возможность самопроизвольного движения в обоих направлениях.** Было показано, что движение анионов внутрь способствует образованию сжимающих напряжений (исключая ультралегкие металлы), а движение катионов наружу ведет к образованию пустот; но во многих случаях, когда можно ожидать образования напряжений или пустот, они не появляются; вместо этого наблюдается пластическое течение пленки. Это явление, как было предположено Хауффе и др., может быть связано с движением в обоих направлениях, и нет оснований отрицать возможность такого движения. Если катионы движутся наружу в достаточном количестве, чтобы устранить напряжения, а анионы движутся внутрь в достаточном количестве, чтобы предотвратить образование пустот, то должна возникнуть пленка высокого сопротивления. Наличие движения в обоих направлениях доказано на никеле, и оно может быть причиной хорошей стойкости его и ряда никелевых сплавов при высоких и низких температурах под воздействием многих реагентов. В случае железа явление более сложно (стр. 40).

## ОКИСЛЕНИЕ ПРИ ОТНОСИТЕЛЬНО НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Образование невидимых пленок при комнатной температуре.** Так как к образованию окисла на металле, выдержанном в холодном воздухе, когда не происходит изменения блестящей поверхности, относятся еще до некоторой степени скептически, целесообразно установить существование невидимых пленок. Вопрос этот имеет большее значение, так как выдержка, например, железа на воздухе изменяет его химическое поведение. Хотя железо после длительной выдержки в холодном воздухе сильно разбедается агрессивными жидкостями, а свежезачищенный не разбедается пассивирующими жидкостями, все же его отношение к электролитам, поддерживающим металл на границе активно-пассивного состояния (способны вызвать коррозию или пассивировать), изменяется вследствие предварительной выдержки на воздухе. В своем исследовании, результаты которого были статистически

обработаны, Мирс применил 0,07 М бикарбонат натрия как раствор, при помощи которого можно определить пассивное и активное состояние, и нашел, что ржавление в местах царапин становилось реже по мере того, как удлинялось время выдержки железа на воздухе между нанесением царапины и нанесением на нее раствора. Количество царапин, в которых появилась коррозия, было 84, 65, 58, 48 и 27% после выдержек 0,25; 2,0; 16; 128 и 1024 мин. соответственно [72].

Более ранний пример приведен в работе Вернона, который нашел, что железо после 11-месячной выдержки на воздухе, не содержащем пыли, хотя и не подверглось видимому изменению, приобрело устойчивость против коррозии в атмосфере, где влажность была близка к точке росы. Если же образцы длительно не выдерживались на воздухе, свободном от пыли, они быстро ржавели. Подобные же результаты он получил на свинце и меди [73].

Многие эксперименты указывают на поглощение кислорода металлом, выдержанным на холодном воздухе. Определение увеличения веса не служит доказательством для тех, кто не верит в невидимые окисные пленки, на том основании, что адсорбированный кислород не может увеличить вес. Трудно предполагать, что увеличение веса, полученное на цинке и железе в тщательных и заслуживающих доверия экспериментах, не может быть приписано адсорбированному кислороду [74].

Поскольку это все же возможно, имеются методы, с помощью которых можно отличить окисные пленки от адсорбированного кислорода. При помощи поляризованного света (стр. 720) можно определить коэффициент преломления вещества пленки и показать, что это окисел, а не кислород. Винтерботтом установил, что пленки на железе с зеркальной поверхностью, выдержанном на воздухе при комнатной температуре в течение 0,1; 1; 10 и 100 час., имели толщину 20, 24, 31 и 35 Å соответственно. Он отметил, что эти данные хорошо согласуются с определениями, выполненными методом вакуумной экстракции. Сломан, изучавший холоднокатаное железо, сделал следующее заключение: «Окисные пленки на металлах Cu, Fe и Al растут быстро при комнатной температуре до толщины порядка 20—40 Å» [75].

Результаты некоторых измерений, сделанных Винтерботтомом, на невидимых пленках меди, полученных при комнатной температуре, приведены в табл. 1. Автор принял, что оптические константы медного основания одинаковы во всех случаях. Это допущение автор считает неподтвержденным.

Таблица 1

Толщина пленок на меди, выдержанной в лабораторном воздухе  
(Винтерботтом)

Подготовка	Толщина в Å	Время в час.
Отжиг, механическая полировка, светлый отжиг в водороде	10—15	0,1
	15—20	1
	30	300
Отжиг, механическая полировка	20—30	0,1
	30—35	2,5
	50—60	264
Холодная прокатка, механическая полировка	15—20	0,1
	15—25	2,5
	25—35	264
Отжиг, шлифовка (свет падает параллельно рискам)	5	0,1
	7	2
	20	145
Отжиг, шлифовка (свет падает перпендикулярно к рискам)	12	2
	17	38

Результаты измерения показывают порядок полученных толщин пленки, а также влияние состояния поверхности металла на толщину пленки [76].

Другие убедительные доказательства дает изучение металлической поверхности методом электронной дифракции. Мейн и Прайор подготовили образцы железа тонкой шлифовкой с последующим травлением в 0,1 н соляной кислоте и исследовали их после различной выдержки в сухом воздухе. После 30-минутной выдержки на образце были видимы пятна металлического железа и появились два широких кольца окисла. На образце, выдержанном в сухом воздухе 48 час., была серия резких колец, характерных для кубического окисла, а кольца железа больше не обнаруживались. Почти такие же результаты получил Нелсон на пленках чистого железа, полученных конденсацией. На свежеприготовленных пленках были кольца металлического железа, но после нескольких часов выдержки на воздухе они становились слабее и появлялись два новых кольца, соответствующих кубическому окислу [77].

Аллен определял адсорбцию газа (стр. 34), изучал поглощение кислорода медью при комнатной температуре. По его измерениям толщина окисной пленки была 15 Å через  $\frac{1}{2}$  часа и от 20 до 25 Å через 17 час.; поглощение кислорода было слишком велико, чтобы приписывать его адсорбции.

Нет причины сомневаться в реальности существования окисных пленок на большинстве металлов после выдержки на воздухе без нагрева. Во многих случаях пленки были изолированы растворением металла и становились видимыми после удаления их с блестящей поверхности.

В современных работах невидимой пленке, образующейся на металлической поверхности при комнатной температуре, обычно приписываются толщины меньшие, чем это было 25—30 лет назад, и часто считают, что прежние измерения были неправильны. Хотя ранее применявшаяся техника и подлежит сейчас критике, все же нет причины думать, что в прошлых оценках толщин имеются серьезные ошибки. Вероятнее вследствие недостатка в опыте подготовки поверхности пленка действительно была толще, чем пленка, образующаяся на лучше подготовленных поверхностях, с которыми работают теперь. Известно (стр. 165), что на шлифованной поверхности окисная пленка растрескивается под влиянием внутренних напряжений и затем самозалечивается и количество окисла увеличивается. На грубо шлифованной поверхности при медленном окислении разовьется более толстая пленка, чем на поверхности тщательно подготовленной. То, что процесс залечивания трещины в первом случае идет дальше, видно при определении времени вытеснения меди из раствора азотнокислой меди. Пассивность чистого железа в случае тонко шлифованной поверхности достигается через несколько минут выдержки на воздухе; если же шлифовка была грубой, то для этого требуется несколько часов [78].

**Сцепление окисла и металла на шлифованной поверхности.** Ранее проведенная работа по снятию пленки в Кембридже и более подробное исследование в Теддингтоне показали, что через тонкие пленки на железе и меди (включая те, которые дают цвета побежалости первого порядка) происходит значительное окисление металла. Под гомогенной окисной пленкой появляется смешанная зона металла и окисла. Современная работа по изучению электронной эмиссии, проведенная в Глазго, подтверждает это и указывает на удивительно глубокое проникновение смешанной зоны. Нестойкий деформированный окисел, образовавшийся под поверхностью шлифованного металла, может испускать электроны при освещении определенными длинами волн в условиях, когда относительно устойчивая пленка окисла на поверхности не способна к этому. Алюминий, шлифованный на воздухе карбундовой бумагой средней зернистости, после выдержки на воздухе в течение 2 дней (по удалении песчинок) содержал, как найдено Грунбергом и Райтом, окисную фазу с вакансиями иона кислорода, проникшую на глубину примерно  $10^{-3}$  см [79].

**Толщина окисных пленок, дающих цвета побежалости.** Целесообразно привести некоторые цифры, характеризующие «толщину» окисла, который образовался на металле при нагреве на воздухе и дает цвета побежалости. Для иодидных пленок эти цифры даны в главе III. Описание методов измерения и дискуссию о причинах появления окраски, можно найти в главе XIX.

Когда металл с грубой поверхностью нагревается на воздухе, то окисел в различных точках проникает в него неодинаково, и в исключительных случаях под действительной окисной пленкой может образоваться «смешанная зона» из окисла и металла. Конечно, просто «толщиной» невозможно выразить все особенности этого сложного явления. Чтобы дать некоторое понятие о толщине, часто применяются два параметра. Одним из них является средняя общая толщина, т. е. средняя длина отрезков, полученная в результате большего числа измерений, проведенных перпендикулярно к общей поверхности. Если мы знаем количество окисла на единицу площади, то средняя общая толщина получается делением количества окисла на его плотность. Другим параметром является средняя местная толщина, т. е. средняя длина отрезков, измеренных перпендикулярно к данному участку на неровной поверхности. Эта величина получается делением среднего общего отрезка на фактор «шероховатости», т. е. на действительную поверхность участка, измеряемого в  $1 \text{ см}^2$ . Фактор шероховатости может лежать между 1 и 10 в зависимости от характера поверхности и зависит от метода его определения.

Для пленок, полученных при нагреве металлов на воздухе, некоторые числа даны в табл. 2—5. Они представляют средние общие толщины. Измерения Вернона и Уормцелла, выполненные на железе для первого порядка соломенного цвета, дали  $350 \text{ \AA}$  и для первого порядка синего цвета —  $590 \text{ \AA}$ . Эти величины являются средними общими толщинами; принимая фактор шероховатости равным 2,5, согласно работе Эрбахера, это будет соответствовать  $140 \text{ \AA}$  и  $240 \text{ \AA}$  для средних местных толщин.

Сравнивая толщины, полученные Канстаблем оптическим методом (табл. 2), и результаты ранних электрометрических исследований Милера (табл. 3) с более поздними значениями, полученными для меди Кэмпбеллом и Томасом (табл. 4), и для железа — Е. Дейвисом (табл. 5), может казаться, что прежние числа для обоих металлов были слишком высоки. Причины расхождения следует отнести за счет пренебрежения при оптических измерениях фазовым скачком на промежуточной плоскости металл—окисел. Если сделать соответствующую поправку, цифры, вычисленные для красных цветов первого и второго порядка из оптических данных, согласуются значительно лучше с результатами Кэмпбелла и Томаса [80].

Таблица 2

Толщины окисных пленок на меди и никеле в  $\text{\AA}$  (Ф. Канстабль)

Медь		Никель	
Цвет	Толщина в $\text{\AA}$	Цвет	Толщина в $\text{\AA}$
Темно-коричневый . . . . .	380	Бледно-коричневый . . . . .	490
Красно-коричневый . . . . .	420	Темно-коричневый . . . . .	540
Ярко-темно-пурпуровый . . . . .	450	Пурпуровый . . . . .	570
Ярко-темно-фиолетовый . . . . .	480	Ярко-темно-фиолетовый . . . . .	600
Бледный сине-зеленый . . . . .	830	Ярко-темно-синий . . . . .	760
Бледный серебристо-зеленый . . . . .	970	Серебристо-зеленый . . . . .	1120
Желтовато-зеленый . . . . .	970	Желто-зеленый . . . . .	1200
Ярко-желтый . . . . .	980	Желтый . . . . .	1260
Цвета старого золота . . . . .	1100	Соломенный . . . . .	1350
Оранжевый . . . . .	1200	Желто-коричневый . . . . .	1660
Красный . . . . .	1200	Темно-коричневый . . . . .	1720

Таблица 3

Толщина окисных пленок на меди и железе в Å (Милей)

Медь		Железо	
Цвет	Толщина в Å	Цвет	Толщина в Å
Темно-коричневый . . . . .	370	Красный . . . . .	1240
Красно-коричневый . . . . .	410	Соломенный . . . . .	440
Пурпуровый . . . . .	460	Красновато-желтый . . . . .	530
Фиолетовый . . . . .	485	Красно-коричневый . . . . .	560
Синий . . . . .	520	Пурпуровый . . . . .	625
Желтый II . . . . .	940	Фиолетовый . . . . .	695
Оранжевый . . . . .	1170	Синий . . . . .	725

Таблица 4

Толщина пленок ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) на меди в Å (Кэмпбелл и Томас)

Цвет	Толщина определена	
	электрометрически	по увеличению веса
Темный . . . . .	190	180
Светло-розовый . . . . .	260	270
Ярко-розовый . . . . .	330	300
Светло-синий . . . . .	410	390 и 400
Желтый II . . . . .	760	730
Оранжевый II . . . . .	980	990

Таблица 5

Толщина пленок (слой только  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) на железе (Дейвис, Ю. Эванс и Эйгар)

Цвет	Время в час.	Температура в °C	Толщина в Å
Бледно-соломенный . . . . .	0,25	225	77
Золотисто-коричневый . . . . .	2	225	103
Красновато-коричневый . . . . .	4	225	132
Красный . . . . .	8	225	152
Ярко-красный . . . . .	3	250	159
Пурпуровый . . . . .	6	250	184
Фиолетовый . . . . .	9	250	210
Синий . . . . .	12	250	224
Зеленовато-синий . . . . .	2	300	244
Зеленовато-серебряный . . . . .	5	300	303
Зеленовато-соломенный . . . . .	8	300	350
Соломенный . . . . .	11	300	380
Серовато-коричневый . . . . .	8	325	521
Серовато-розовый . . . . .	10	325	606

Что касается высоких значений, полученных в ранних электрометрических измерениях Милейем, то их обычно объясняют тем, что автор применял открытую ячейку. Возможно также, что разногласие вызвано тем, что он употреблял образцы, шлифованные вручную при сравнительно большом давлении и что в его измерения включены не только пленки, дающие цвета побежалости, но также окислы, находящиеся в смешанной зоне металла, пронизанного окислами, существование которой отмечено в ранней работе Стокдейла (стр. 58) <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Значительно лучше применять закрытую ячейку. Методы, предпочитаемые в Кембридже, подробно описаны в главе XIX (особенно см. фиг. 127, 129 и 131, стр. 707, 711, 713). Однако,

Наблюдение за цветами побежалости само собой не позволяет измерить количество окисла на или непосредственно под поверхностью металла. Вернон и его сотрудники нашли, что выше  $200^{\circ}$  (когда шлифованное железо окисляется однородно по параболическому закону) количество окисла, находящегося в пленке, эквивалентно всему поглощенному кислороду. При нагревании ниже  $200^{\circ}$  С, когда окислы проникают в металл и окисление подчиняется логарифмическому закону, этого явления не наблюдается. В области более низких температур в снятой пленке кислорода было значительно меньше, чем общее количество поглощенного кислорода. Цвета побежалости отсутствовали (или ограничивались слабым соломенным цветом), даже тогда, когда общее количество поглощенного кислорода, как можно судить по увеличению веса, было достаточно, чтобы образовалась окраска (если допустить, что пленка однородная)<sup>1</sup>.

Тщательное изучение литературы может привести читателя к заключению, что не имеется особых разногласий между измерениями, полученными различными исследователями. Рекомендуются следующая литература [81].

### Прочие ссылки

По окислению сейчас имеются два авторитетных руководства К. Хауффе и О. Кубашевского [82]. Много сведений об окислении может быть найдено в книге К. Хауффе [83]. Статья Хауффе имеется на английском языке [84]. Заслуживает изучения статья Бернарда, особенно вследствие того, что в ней даны его кривые [85]. Особое внимание должно быть уделено классическим статьям Вагнера и Кабрера, и Мотта [86]. Стоит изучить обзорную статью Мура [87]; более элементарный обзор дан Смелцером [88]. Полезны общие статьи Симнайда [89]. Особое внимание нужно обратить на обширную работу Гульбранзена, где главным образом использована электронная дифракция; в ней даны результаты исследования алюминия, цинка, железа, никеля, меди, кобальта, хрома, молибдена, вольфрама, титана, циркония, ниобия, тантала, а также многих сплавов [90].

не желая вновь открывать старые дискуссии, можно отметить, что в общем ошибка, вносимая при употреблении открытой ячейки, мала, если применяемая плотность тока высока по сравнению с остаточным током. Этот ток соответствует доступу кислорода через диффузионный слой и обычно в неподвижной среде мал, когда установилось устойчивое состояние. (Этот довод несостоятелен для очень тонких пленок, так как устойчивое состояние может быть достигнуто только в конце процесса восстановления). Главное возражение против применения высокой плотности тока сводится к тому, что, несмотря на имеющийся осциллограф или подобный ему прибор, точная кривая потенциала — время не может быть получена; однако конец восстановления может быть точно определен с помощью потенциометра, присоединенного к прибору, устанавливающему конец восстановления. При этом нужно по секундомеру отметить момент, когда стрелка нулевого гальванометра пересечет ноль.

<sup>1</sup> Пленка, образовавшаяся на шероховатой поверхности, окисляется неровно и не может быть характеризована просто толщиной. Для соответствующего описания необходима кривая распределения толщины (стр. 822). Образовавшаяся окраска зависит главным образом от значения моды кривой. Большинство экспериментальных методов (микрोगравиметрический, газовой абсорбции и электрометрический) обеспечивают получение средних значений. При двух распределениях, соответствующих одинаковым средним числам, мода может находиться на совершенно различных участках, поэтому данная окраска может представлять два различных значения для «количества кислорода на единицу площади». Если кривая распределения имеет две моды, то можно ожидать получения весьма аномальных результатов. Средние толщины, необходимые для образования определенных окрасок, могут оказаться или неожиданно высокими, или неожиданно низкими. Е. Дейвис, работая с поверхностью, восстановленной водородом (стр. 58), пришел к выводу, что окисление происходит кислородом, находящимся в порах пленки. Окисление распространяется под пленкой, образуя толстый слой окисла вокруг каждой поры. Когда этот слой достигнет толщины, при которой возможна интерференция луча света какой-то длины волны, то образуется дополнительная окраска, хотя средняя толщина пленки совершенно недостаточна для интерференции этой длины волны. Таким образом, толщины кажутся ненормально малыми. Числа, полученные Верноном и его сотрудниками (стр. 58) на шлифованном железе, окисленном при температуре ниже  $200^{\circ}$  С, показывают обратный результат, т. е. окисление большей частью проникло внутрь металла и были получены только ранние окраски, даже когда поглощение кислорода было высоко.



Количественные результаты, полученные Е. Дейвисом на железе и Хартом на алюминии, обсуждаются в главе XX, где также рассматривается теория Мотта и Кабрера; работа Миллса по меди описывается в главе III.

Следует уделить внимание современной работе по магнию [91] Грегга и др., которая вместе с дискуссией поможет понять окисление других металлов, особенно титана и циркония.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Davies, U. R. Evans and J. N. Agar, Proc. roy. Soc. (A) 1954, 225, 443, особ. стр. 452.
2. H. A. Miley, J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 2626; A. L. Dighton and H. A. Miley, Trans. electrochem. Soc. 1942, 81, 321; R. F. Tylecote, Metallurgia 1956, 53, 191; K. R. Dixit and V. V. Agashe, Z. Naturf. 1955, 10, 152; D. W. Bridges, J. P. Baur, G. S. Baur and W. M. Fassell, J. electrochem. Soc. 1956, 103, 475; J. Paidassi, ibid 1957, 104, 749; Acta Met. 1958, 6, 561.
3. A. Goswami and Y. N. Trehan, Trans. Faraday Soc. 1956, 52, 358.
4. Cf. B. Lustman and R. F. Mehl, Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. 1941, 143, 246.
5. L. B. Pfeil, J. Iron St. Inst. 1929, 119, 501; 1931, 123, 237; L. S. Darken and R. W. Gurry, J. Amer. chem. Soc. 1946, 68, 798. J. Bénard, Bull. Soc. chim. Fr. 1949, p. D117. J. Aubry and F. Marion, C. R. 1955, 240, 1770. G. Chaudron, ibid. 1955, 240, 1771. H. J. Engell, Z. Elektrochem. 1956, 60, 905; Arch. Eisenhüttenw. 1957, 25, 109.
6. H. J. Goldschmidt, J. Iron St. Inst. 1942, 146, 157 P; E. J. W. Verwey, Z. Kristallogr. 1935, 91, 65; K. H. Buob, A. F. Beck and M. Cohen, J. electrochem. Soc. 1958, 105, 74.
7. M. Cohen, Priv. Comm., March 19, 1958. G. I. Finch and K. P. Sinha, Proc. roy. Soc. (A) 1957, 241, 1. J. David and A. J. E. Welch, Trans. Faraday Soc. 1956, 52, 1642, особ. стр. 1649.
8. W. H. J. Vernon, E. A. Calnan, C. J. B. Clews, T. J. Nurse, Proc. roy. Soc. (A) 1952, 216, 375; D. Eurof Davies and U. R. Evans, J. Chem. Soc. 1956 p. 4373; J. Moreau, J. Bardolle, C. R. 1955, 240, 524. E. J. W. Vewey, Z. Kristallogr. 1945, 91, 65; Bull. Soc. chim. Fr. 1940, p. D123; G. Hägg, Z. phys. Chem. (B) 1935, 29, 95; H. P. Rokhsby, глава X книги C. W. Brindley, «X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals» 1951, особ. рис. X—3, стр. 257 (Mineralogical Society).
9. G. Chaudron and R. Collongues, Rev. Métallurg. 1951, 48, 917; C. R. 1952, 234, 728.
10. S. Garber, Nature, 1959, 183, 1387.
11. J. A. Allen and J. W. Mitchell, Disc. Faraday Soc. 1950, 8, 309; J. A. Allen, Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 273.
12. R. K. Hart, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 236, 68.
13. J. Bénard, Bull. Soc. chim. Fr. 1949, p. D89.
14. K. Hauffe and H. Pfeiffer, Z. Metallk. 1953, 44, 27.
15. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. electrochem. Soc. 1957, 104, 334, 451.
16. W. W. Webb, J. T. Norton and C. Wagner, J. electrochem. Soc. 1956, 103, 107. Cf. J. P. Baur, D. W. Bridges and W. M. Fassell, ibid. 1956, 103, 266.
17. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. electrochem. Soc. 1958, 105, 4. J. V. Cathcart, J. J. Campbell and G. P. Smith, ibid. 1958, 105, 442.
18. J. Hérenguel, D. Whitwham and J. Boghen, C. R. 1956, 243, 2060; Rev. d'Alumin. 1957, 244, 611.
19. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. Metals 1957, 9, 394.
20. J. P. Pemsler, J. electrochem. Soc. 1958, 105, 315.
21. W. W. Smeltzer and M. M. Simnad, Acta Met. 1957, 5, 328, особен. стр. 331, 332.
22. D. Cubicciotti, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 1079; Y. Adda, C. R. 1956, 242, 126; R. K. Hart, Trans. Faraday Soc. 1953, 49, 299; J. L. Oriers, C. R. 1952, 234, 91; J. S. Anderson, L. E. J. Roberts and E. A. Harper J. Chem. Soc. 1955, стр. 3939, 3946; также для сплавов уран—цирконий, S. Barnartt, R. G. Charles and E. A. Gulbransen, J. electrochem. Soc. 1957, 104, 218.
23. B. M. W. Trapnell, Proc. roy. Soc. (A) 1953, 218, 566; M. A. H. Lanyon and B. M. W. Trapnell, ibid. (A) 1955, 227, 387; T. B. Grimley and B. M. W. Trapnell, ibid. 1956, 234, 405; T. B. Grimley, глава 14 книги W. E. Garner «Chemistry of the Solide State», 1955 (Butterworth).
24. W. E. Garner, Chem. and Ind. (London) 1951, p. 1010.
25. H. J. Allsopp, Analyst, 1957, 82, 474.
26. J. M. Bevan, J. P. Shelton and J. S. Anderson, J. chem. Soc. 1948, p. 1729.
27. L. B. Pfeil, J. Iron St. Inst. 1929, 119, 501; 1931, 123, 237; M. H. Davies, M. T. Simand and C. E. Birchenall, Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. 1951, 191, 889; 1953, 197, 1250. L. Himmel, R. F. Mehl and C. E. Birchenall, J. Metals.

- 1953, 7, 827; M. Simnad and A. Spilners, *ibid.* 1955, 7, 1011. Другие радиоактивные методы описаны у Y. Bardeen, W. H. Brattain and W. Shockley, *J. chem. Physics*, 1946, 14, 714.
27. A. Preece and G. Lucas, *J. Inst. Met.* 1952—53, 81, 219; C. A. Phalnikar, E. B. Evans and W. M. Baldwin, *junr*, *J. electrochem. Soc.* 1956, 103, 429, особ. 433.
28. B. Iltschner and H. Pfeiffer, *Naturwissenschaften*, 1953, 40, 603.
29. K. Sachs, *Metallurgia*, 1956, 54, 11, 109. Cf. A. de S. Brasunas and N. J. Grant, *Trans. Amer. Soc. Metals* 1952, 44, 1117. R. A. Meussner and C. E. Birchenall, *Corrosion* 1957, 13, 677t, особ. 681t.
30. H. Pfeiffer and B. Iltschner, *Z. Electrochem.* 1956, 60, 424.
31. J. D. Mackenzie and C. E. Birchenall, *Corrosion*, 1957, 13, 783t; C. E. Birchenall, *J. electrochem. Soc.* 1956, 103, 619; H. Engell and F. Wever, *Acta Met.* 1957, 5, 695.
32. C. Wagner and K. Grunewald, *Z. phys. Chem. (B)* 1938, 40, 455. D. H. Bingham, *J. sci. Instrum.* 1945, 22, 230, ссылающийся на раннюю работу V. Bloomer.
33. J. Bardolle and J. Bénard, *C. R.* 1951, 232, 231; 1954, 239, 706; *Rev. Métall.* 1952, 49, 613. E. Gulbransen, W. R. McMillan and K. F. Andrew, *J. Metals*, 1954, 6, 1027.
34. R. K. Hart, *Proc. phys. Soc. (B)* 1952, 65, 955.
35. T. Mills and U. R. Evans, *J. Chem. Soc.* 1956, p. 2182.
36. H. J. T. Ellingham, *J. Soc. chem. Ind.* 1944, 63, 125.
37. A. Glassner, *U. S. A. E. C. Report N ANL 5107*.
38. L. Northcott, «Molybdenum», глава 8 (Buttsworth).
39. E. S. Jones, J. F. Mosher, R. Speiser and J. W. Spretinak, *Corrosion*, 1958, 14, 2t.
40. L. Tronstad and T. Höverstad, *Trans. Faraday Soc.* 1934, 30, 1114. H. J. T. Ellingham, *J. Soc. chem. Ind.* 1944, 63, 125, особ. рис. 1, стр. 127; L. Eurof Davies, *Nature*, 1957, 179, 1293. W. E. Garner and L. W. Reeves, *Trans. Faraday Soc.* 1954, 50, 254; G. H. Twigg, *ibid.* 1946, 42, 657; E. C. Williams *Bull. Inst. Met.* 1954, 2, 183, высказывается мнение о влиянии меди на серебро.
41. N. P. Allen, *J. Inst. Met.* 1932, 49, 317.
42. R. W. Wilson, *Proc. phys. Soc. (B)* 1955, 68, 625.
43. Cf. L. G. Carpenter and W. N. Mair, *Nature*, 1957, 179, 212.
44. W. J. Müller and E. Löw, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 1935, 68, 989.
45. «J. C. C.» *Platinum Metals Rev.*, 1957, 1, 55; L. B. Hunt, *ibid.* 1957, 1, 74; E. K. Rideal and O. H. Wansbrough-Jones, *Proc. roy. Soc. (A)* 1929, 123, 202. Cf. G. C. Fryburg, *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 175.
46. N. B. Pilling u. R. E. Bedworth, *J. Inst. Met.* 1923, 29, 529.
47. S. J. Gregg, *Priv. Comm.*, Oct. 31, 1958; S. J. Gregg and W. B. Jepson, *J. Inst. Met.* (в печати).
48. J. S. Dunn and F. J. Wilkins, «Review of Oxidation and Scaling of Heated Solid Metals», 1935, p. 67 (H. M. Stationery Office).
49. R. A. U. Huddle, *Amer. Inst. chem. Eng. Preprint* 108 (1955); *J. Inst. Met.* 1955—56, 84, 479; Cf. W. E. Dennis, p. 477; A. B. McIntosh, p. 480, J. G. Ball, p. 247.
50. J. V. Cathcart, L. L. Hall and G. P. Smith, *Acta Met.* 1957, 5, 245. Cf. W. H. Howland and L. F. Epstein, *Industr. engng. Chem.* 1957, 49, 1931, который нашел, что чистейший натрий окисляется медленнее, чем менее чистый, и R. N. Bloomer, *Nature*, 1957, 179, 493, который изучал окисление бария.
51. G. Tammann and W. Boehme, *Z. anorg. Chem.* 1934, 217, 225.
52. W. R. de Hollander, *U. S. A. E. C. Report HW 44989*.
53. U. R. Evans, *Nature* 1949, 164, 909.
54. U. R. Evans, «Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys», 1947—48, p. 291 (*Inst. Met.*).
55. R. A. U. Huddle, *Nuclear Engineering and Science Congress Amer. Inst. min. met. Engrs.*, 1955.
56. A. E. Jenkins, *J. Inst. Metals* 1953—54, 82, 213, особ. 219.
57. W. Kinna and W. Knorr, *Z. Metallk.* 1956, 47, 594; также *Tech. Mitt. Krupp* 1956, 14, 99. Cf. A. L. G. Rees, «Chemistry of Defect Solid State» 1954, p. 9 (Methuen); D. and M. K. McQuillan, «Titanium» 1956, p. 420 (Butterworth).
58. P. Kofstad und K. Hauffe, *Werkst. u. Korrosion* 1956, 7, 642.
59. E. Scheil, *Z. Metallk.* 1937, 29, 209; R. Kieffer and K. Kölbl, *Z. anorg. Chem.* 1950, 262, 229; J. Mackowiak and L. L. Shreir, *Acta Met.* 1956, 4, 556. G. Schikorr, «Die Zersetzungerscheinungen der Metalle» 1943, p. 55 (Barth, Leipzig).
60. J. Hérenghuel, D. Whitwham and J. Bogen, *C. R.* 1956, 243, 2060.
61. B. Lustmann and K. Kerze, «Metallurgy of Zirconium» 1955 (McGraw-Hill).
- D. E. Thomas and S. Kass, *J. electrochem. Soc.* 1956, 103, 478; 1957, 104, 261; D. E. Thomas and F. Forscher, *J. Metals* 1956, 8, 640. J. N. Wanklyn, *Nature*, 1956, 177, 849. C. M. Schwartz, D. A. Vaughan and G. G. Cocks, *Battelle Memorial Institute, Report N 793*, Dec. 17, 1952 (рассекреченный 1955); E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *Corrosion*, 1958, 14, 32t; *Trans. met. Soc. A. J. M. E.* 1958, 212, 281.

62. R. F. Mehl, E. L. McCandless and F. N. Rhines, *Nature* 1934, 134, 1009; 1936, 137, 702; R. F. Mehl and E. L. McCandless, *Trans. Amer. Inst. min. met. Eng.* 1937, 125, 531. Cf. J. H. Van der Merwe, *Disc. Faraday Soc.*, 1949, 5, 201.
63. A. T. Gwathmey and A. F. Benton, *J. phys. Chem.* 1942, 46, 969; W. W. Harris, F. L. Ball and A. T. Gwathmey, *Acta Met.* 1957, 5, 574; B. Lustmann, *Trans. electrochem. Soc.* 1942, 81, 359, особ. 368; J. Bénard and J. Talbot, *C. R.* 1947, 225, 411; J. Bénard and J. Bardolle, *ibid.* 1951, 232, 231; 1954, 239, 706; J. Moreau and J. Bardolle, *ibid.* 1955, 240, 524; E. A. Gulbransen and R. Ruka, *J. electrochem. Soc.* 1953, 99, 360; T. N. Rhodin, *J. Amer. chem. Soc.* 1951, 73, 3143. Сравни работу по росту на различных гранях кристаллов алюминия S. J. Basinska, J. J. Polling u. A. Charlesby, *Acta Met.* 1954, 2, 313; K. M. Carlsen, *ibid.* 1957, 5, 58; а также кристаллы германия J. T. Law и P. S. Meigs, *J. electrochem. Soc.* 1957, 104, 154.
64. B. W. Dunnington, F. H. Beck and M. G. Fontana, *Corrosion*, 1952, 8, 2. Cp. de S. Brasunas, *Met. Progr.*, 1952, 62, Dec. p. 88.
65. W. J. Moore, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1117.
66. R. F. Tylecote, *J. Inst. Met.* 1950—51, 78, 301, 327; 1952—53, 81, 631; *Metalurgia*, 1956, 53, 191.
67. D. Caplan and M. Cohen, *J. Metals*, 1952, 4, 1057; *Corrosion*, 1959, 15, 141t.
68. W. H. J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 1927, 23, 152.
69. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *J. electrochem. Soc.*, 1957, 104, 69C.
70. A. Dravnieks and H. J. McDonald, *Trans. electrochem. Soc.* 1948, 94, 139; C. E. Birchenall, *J. electrochem. Soc.* 1956, 103, 619; H. Pfeiffer and B. Ilshner, *Z. Elektrochem* 1956, 60, 424; De S. Brasunas, *Met. Progr.* 1952, 62, Dec. p. 88; D. W. Juenker, R. A. Meussner and C. E. Birchenall, *Corrosion*, 1958, 14, 39t.
71. Pfeifferkorn, *Naturwissenschaften* 1953, 40, 551. J. S. Halliday and W. Hirst, *Proc. phys. Soc. (B)* 1955, 68, 178.
72. R. B. Mears and U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 532.
73. W. H. J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 1927, 23, 159.
74. W. H. J. Vernon, E. I. Akeroyd and E. G. Stroud, *J. Inst. Met.* 1939, 65, 301.
75. A. B. Winterbottom, *Trans. electrochem. Soc.*, 1939, 76, 326.
76. A. B. Winterbottom, *Priv. Comm.*, Febr. 6, 1958.
77. J. E. O. Mayne and M. J. Pryor, *J. Chem. Soc.* 1948, p. 1831, особ. 1832.
78. H. R. Nelson, *J. chem. Phys.* 1937, 5, 252, также Hancock and Maupе стр. 709 этой книги.
79. U. R. Evans, *J. Chem. Soc.* 1927, p. 1020 особ. 1030. *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 619. См. также стр. 903 этой книги.
80. U. R. Evans and J. Stockdale, *J. Chem. Soc.* 1929, p. 2651; W. H. J. Vernon, E. A. Calnan, C. J. B. Clews and T. J. Nurse, *Proc. roy. Soc. (A)* 1953, 216, 375; L. Grunberg and K. H. R. Wright, Конференция по смазке и истрианию, *Inst. mech. Engrs.* 1957, paper 67; L. Grunberg, *Brit. J. appl. Phys.* 1958, 9, 85.
81. A. W. Winterbottom, *Trans. electrochem. Soc.*, 1939, 76, 326.
82. F. H. Constable, *Proc. roy. Soc. (A)* 1927, 115, 570; 1927—28, 117, 376; 1929, 125, 630. U. R. Evans and H. A. Miley, *Nature* 1937, 139, 283; H. A. Miley, *Carnegie Schol. Mem.* 1936, 25, 197 (критика) G. D. Bengough and F. Wormwell, *J. Iron St. Inst.* 1937, 135, 412P; W. E. Campbell and U. B. Thomas, *Trans. electrochem. Soc.* 1936, 76, 303, особ. 312. D. Eurof Davies, U. R. Evans and J. N. Agar, *Proc. roy. Soc. (A)* 1954, 225, 443, особ. 454; U. R. Evans and J. Stockdale, *J. Chem. Soc.* 1929, p. 2651. W. H. J. Vernon, E. A. Calnan, C. J. B. Clews and T. J. Nurse, *Proc. roy. Soc. (A)* 1953, 216, 375, особ. 378. См. также стр. 708 этой книги.
83. K. Hauffe, «Oxydation von Metallen und Metallegierungen» (Springer); O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, «Oxidation of Metals and Alloys» (Butterworth).
84. K. Hauffe, «Reaktionen in und an festen Stoffen» (Springer).
85. K. Hauffe, «Progress in Metal Physics» v. 4 p. 71.
86. J. Bénard, *Métaux et Corros.* 1950, 25, 241; J. Bénard and O. Coquelle, *C. R.* 1946, 222, 796, 884; *Rev. Métall.* 1947, p. 113. J. Bénard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1949, D89, D117.
87. C. Wagner, *Z. phys. Chem. (B)* 1933, 21, 25; «Atom Movements» 1951, p. 153 (*Amer. Soc. Metals*); *J. electrochem. Soc.* 1952, 99, 369. N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Progr. Phys.* 1948—49, 12, 163.
88. W. J. Moore, *J. electrochem. Soc.*, 1953, 100, 302.
89. W. W. Smeltzer, *Corrosion* 1955, 11, 366t.
90. M. T. Simnad, *Industr. engng. Chem.* 1956, 48, 586; 1957, 49, 617.
91. E. A. Gulbransen, J. W. Hickman, W. S. Wyson, *Metals Technology* 1947, 14, 3, 6; *Amer. Inst. min. met. engrs. Tech. Pub.* 2144 (1947), 2224 (1947), 2226 (1947); *J. phys. coll. Chem.* 1947, 51, 1087; 1949, 53, 698; *Anal. Chem.* 1948, 20, 158; *Rev. Metallurg.* 1948, 45, 181, 287; *J. electrochem. Soc.*, 1949, 96, 364; 1951, 98, 241; 1952, 99, 360, 393, 402; *Industr. engng. Chem.* 1951, 43, 697; *J. Metals*, 1954, p. 1027; *Annals New York Acad. Sci.* 1954, 58, 830.
92. S. J. Gregg and W. B. Jepson, *J. Inst. Met.* 1959, 87, 187.

### ГЛАВА III

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОКИСЛЕНИЕ И РОСТ ПЛЕНКИ

### ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО ЭЛЕМЕНТА В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Два различных результата, получающиеся при введении легирующих составляющих. Малая добавка в металл второго элемента влияет на окисление двумя путями. Введенный элемент может распределиться в окисной фазе, образуя окисел, в котором некоторые из катионов основного металла заменены малой добавкой. В этом случае скорость окисления увеличится или замедлится, но основной закон роста сохранится. Если исходный металл окисляется по параболическому закону (при рассматриваемой температуре), то окисление, вероятно, таким и останется, лишь изменится значение константы  $k$ . Если с введением малой добавки у основания окисного слоя образуется новая фаза, то возможны более сильные изменения; например, параболический закон уступает место логарифмическому, что обычно желательно с инженерной точки зрения.

**Малая добавка входит в основную окисную фазу.** Если два металла имеют одну и ту же валентность, то замена катионов основного металла катионами добавки не производит радикального изменения в окалине; но если валентность различна, то число вакантных мест может сильно измениться.

Рассмотрим замену ионов никеля ионами лития, который имеет более низкую валентность. Поскольку электронейтральность должна сохраниться, то один ион  $Ni^{2+}$  заменяется двумя ионами  $Li^+$ . Так как в окисле никеля обычно имеются вакантные места катионов (как в закиси меди), из двух  $Li^+$  ионов только один может занять положение  $Ni^{++}$  иона, а другой, вероятно, водворится на место, бывшее прежде вакантным. Таким образом, число вакансий сократится, и скорость, с которой ионы могут пересекать пленку, уменьшится. Постоянная окисления  $k$  снизится, и суммарное количество окисленного металла за установленное время при определенной температуре будет меньше, чем в отсутствии лития.

Очевидно в окисле, содержащем вакансии катионов, при введении малой добавки меньшей валентности, чем основной металл, скорость окисления уменьшится. Используя те же доводы, можно заключить, что введение малой добавки большей валентности повысит скорость окисления. В окисле с избытком металла, где имеются вакансии анионов, малая добавка с меньшей валентностью будет повышать скорость окисления, а добавка с большей валентностью — уменьшать ее. Это важное «правило валентности» установлено Хауффе. Примеры пригодности этого правила опубликованы в статьях учеников, а также учеников Вагнера и Кубашевского (особенно см. работу [1]).

Можно привести несколько примеров. Окисление никеля (двухвалентный металл с недостатком металла в его окисле  $NiO$ ) замедляется в присутствии окисла лития ( $Li_2O$ ) в газовой фазе, но ускоряется в присутствии окисла

молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) в газовой фазе. Окисление ускоряется при наличии в металлической фазе следов хрома или марганца, так как и тот, и другой входят в окисел в трехвалентном состоянии. Наоборот, окисление цинка (двухвалентный металл с избытком металла в его окисле) ускоряется одновалентным литием и замедляется трехвалентным алюминием, находящимся в металлической фазе <sup>1</sup>.

Правило Хауффе часто оказывается полезным для объяснения влияния малой добавки, но не всегда можно сделать с его помощью правильное предположение. Пары окиси лития не влияют на скорость окисления железа при  $550^\circ$  и  $620^\circ$  С и оказывают влияние только при  $850^\circ$  С после некоторой предварительной его обработки [3].

Другие факторы также оказывают действие на окисление, и иногда это может маскировать результат, вызванный изменением валентности. Хедл считает, что величина константы в параболическом законе окисления определяется главным образом энергией, необходимой для прохождения иона. Замещение нескольких катионов основного металла катионами другого размера непременно изменит энергию, необходимую для прохождения ионом границы раздела, и Хедл нашел, что это правило полезно при выборе добавок, повышающих сопротивление окислению магния [4].

**Образование нового окисла.** Рассмотрим металл, подобный железу или меди, у которого рост пленки происходит передвижением катионов наружу и пленка не имеет достаточных защитных свойств, чтобы можно было широко применять нелегированный металл при высокой температуре. Вводим малую добавку с большим сродством к кислороду, окисел которой почти не смешивается с окислом основного металла. Частицы этого окисла, вероятно, накапливаются вблизи или около основания основного окисла. Через некоторое время они смогут образовать слой, изолирующий сплав от основного окисла, и остановить таким образом в значительной степени окисление.

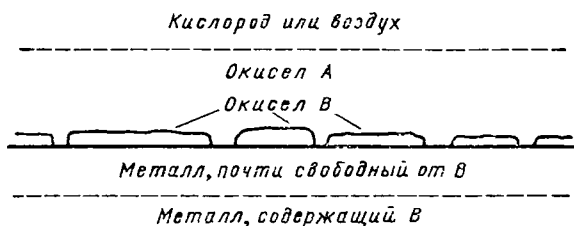
Пусть основной металл будет  $A$ , а малая добавка —  $B$ . Так как растворимость окисла  $B$  в окисле  $A$  мала, то катионы  $B$  редко переходят в окалину. Вследствие того, что сродство  $B$  к кислороду больше, чем  $A$ , то атомы  $B$ , находящиеся в металле и расположенные близко к промежуточной поверхности, будут стремиться восстановить окисел у основания пленки до металлического  $A$ . Следовательно, сплав на промежуточной поверхности будет истощаться относительно  $B$ , и почти весь металл  $B$  в этой области перейдет в окисел (фиг. 10). Когда слой окисла  $B$  станет непрерывным, он окажется помехой для прохождения через него атомов  $A$  и окисление замедлится. Если оба окисла практически нерастворимы друг в друге и если весь окисел  $B$  выделяется точно у поверхности раздела, то математически доказывается (стр. 759), что параболический закон заменяется логарифмическим, что желательно.

Наиболее благоприятным является случай, когда  $B$  имеет определенную валентность и образует окисел почти без дефектов решетки, что не создает

<sup>1</sup> Нужно отметить, что добавка может влиять на ионную проводимость (которая определяет скорость окисления) и электронную проводимость в противоположных направлениях. Окисел цинка содержит ионы цинка в промежуточных положениях, а также электроны; пусть концентрации будут соответственно  $C_i$  и  $C_e$ , так что  $C_i C_e = K$ , где  $K$  — константа для данной температуры. Если в окись цинка добавлена окись алюминия, ионы  $\text{Al}^{3+}$  заместят в решетке  $\text{Zn}^{2+}$  и благодаря их большему ионному заряду возникнут вакантные катионные места. Последние заставят ионы цинка оставить промежуточное положение и занять вакантные места. Это значит, что  $C_i$  уменьшится, а  $C_e$  должно увеличиться, чтобы  $K$  сохранилось постоянным.

Таким образом, хотя присутствие алюминия в цинке понижает скорость окисления, наличие окиси алюминия в окиси цинка повысит электронную проводимость. В таких окислах проводимость, измеренная обычным путем, преимущественно электронная. Если в окислах, содержащих вакантные места катионов, должна быть увеличена проводимость, то необходимы добавки ионов с меньшим зарядом. Поэтому в присутствии лития проводимость никеля повышается [2].

благоприятных условий для прохождения через него катионов. Бериллий (который имеет постоянную валентность) применяется как легирующая добавка к меди с целью повышения устойчивости к окислению; опытами, проведенными в Брюсселе, отмечено, что в случае образования слоя окиси бериллия у основания пленки закиси меди наблюдается уменьшение окисления.

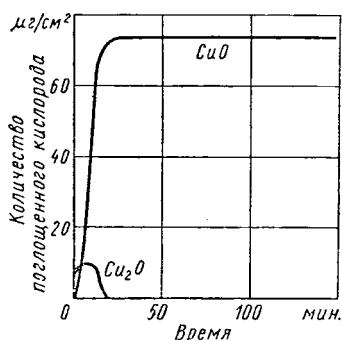


Фиг. 10. Образование тонкого защитного слоя у основания окисной пленки во время окисления некоторых сплавов.

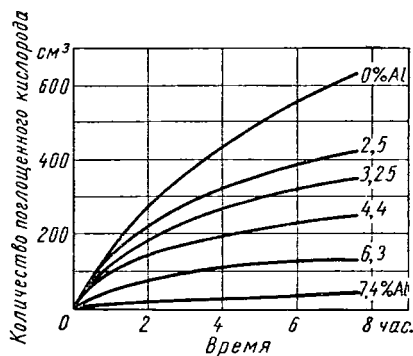
за. Считается, что каждый из этих элементов имеет постоянную валентность; хотя в некоторых соединениях валентность хрома от 2 до 6, в окисной пленке, вероятно, устойчив только трехвалентный хром. Введенная добавка стремится сконцентрироваться в виде окисла вблизи основания окисной пленки из основного металла (которая обычно состоит из трех слоев  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Если количество добавки даже недостаточно для образования непрерывного слоя окисла, все же он является значительным

В опытах, проведенных при  $500^\circ\text{C}$ , наблюдалось, что поглощение кислорода продолжалось и после прекращения окисления сплава, при этом кислород расходовался на окисление закиси меди до окиси. Когда вся закись меди окислилась, поглощение кислорода закончилось (фиг. 11), [5].

Добавки алюминия, кремния и хрома применялись для уменьшения окисления желе-



Фиг. 11. Влияние добавки бериллия на окисление меди при  $500^\circ\text{C}$  (Л. де Брукере и Л. Хубрехт).



Фиг. 12. Влияние добавок алюминия на окисление железа при  $900^\circ\text{C}$  (А. Портвен, Е. Претэ и Х. Жолнвэ).

препятствием для перехода металлического железа в закись (вюстит). Добавка заметно меняет вид кинетической кривой окисления — время. Для нелегированного железа эта кривая приблизительно соответствует сложной параболе; но по мере того как содержание, например, алюминия повышается, происходит отклонение кривой от параболического закона, и кривая (фиг. 12) приобретает вид, характерный для случая образования защитной пленки [6].

На железных сплавах, содержащих менее 6% алюминия, образуется черная окалина, подобная той, которая бывает на нелегированном железе. Однако при содержании алюминия выше 8% на окалине появляются белые участки, а при 14% алюминия окалина часто становится совсем белой (состав сплава, необходимый для образования совершенно белой окисной пленки, несомненно, зависит от температуры и состава газовой фазы) [7].

**Покрытие стали слоем сплава железо — алюминий.** Малоуглеродистые стали с содержанием алюминия до 16% куются и прокатываются в горячую. Однако не все их механические свойства удовлетворительны, и алюминиевая сталь еще редко применяется для крупных изделий. Чаше на практике изделие из обычного железа и стали покрывается слоем железоалюминиевого сплава. Сталь и железо в таком виде широко применяются для колосников и отжиговых ящиков; они обладают превосходной коррозионной стойкостью в комбинации с достаточными механическими свойствами и дешевой нелегированного материала. Кроме того, сталь, покрытая железоалюминиевым сплавом, применяется для изделий, работающих в атмосфере сероводорода при высокой температуре [8].

Один из процессов покрытия железа алюминием (калоризация) состоит в помещении покрываемых изделий в смесь порошков из алюминия, окиси алюминия и хлористого аммония (в пропорции 49/49/2) и нагреве примерно при 850—950° С, что значительно выше точки плавления алюминия (659° С). Частицы металла, вероятно, коагисцировали бы, если в составе порошка не было бы окиси алюминия. Хлористый аммоний добавляется, по-видимому, как флюс для удаления тонкого слоя окиси, окружающего каждую частицу металла, и для образования летучего хлористого алюминия. По другому процессу алюминий с помощью специального пистолета (стр. 552) наносится распылением на поверхность, которая затем для сплавления алюминия с железом нагревается до 850—950°. Перед нагревом наносится слой битума, предупреждающий окисление.

**Сталь, содержащая хром.** Скорость окисления хромистой стали падает с увеличением содержания хрома, однако необходимо значительное его содержание, чтобы окисление стало медленным. Кривые Йеряна показывают, что для устойчивости при 925° требуется 20% хрома, а при 1000° С — свыше 25%. Если хрома введено достаточно, то защитной пленкой по существу является окись хрома, хотя на сталях со значительным содержанием марганца, вероятно, имеется шпинель  $MnCr_2O_4$ . Если добавка хрома была недостаточной для защиты при температуре испытания, то получается пленка, похожая на ту, которая возникает на нелегированной стали; на наружной поверхности образуется  $\alpha$ -окисел железа, покрывающий слой шпинели; последняя снаружи может состоять из  $Fe_3O_4$ , но по мере приближения к металлу, в нем все увеличивается количество хрома; слой окисла можно изобразить так:  $Fe(Fe_{2-x})Cr_xO_4$ .

В нем также может присутствовать вустит, но он обычно содержит хром. Правильнее его записать  $(Fe, Cr)O$  [9].

На практике добавляют хром, алюминий и кремний к стали, предназначенной для использования при высокой температуре. В качестве материалов для наиболее тяжелых условий (например, лопатки газовых турбин) обычно используют никельхромовые сплавы со специальными добавками. Иногда в этих сплавах присутствует железо, и может вводиться титан для предупреждения образования карбида хрома (титан связывает углерод в устойчивый карбид или в составляющую, содержащую титан, углерод и азот).

Если требования к механическим свойствам не являются определяющими, то хромоникелевая сталь 18/8, подобная обычной аустенитной нержавеющей стали может оказаться для некоторых целей достаточно стойкой против окисления. На практике, вероятно, желательно добавлять небольшое количество других элементов, например кремния и вольфрама. Для улучшения механических свойств также иногда приходится повышать содержание хрома и никеля. Найти материалы, способные противостоять окислению при постоянной температуре нетрудно, но в работе изделие обычно попеременно охлаждается и нагревается, что может вызвать растрескивание защитной пленки.

Шерли пришел к заключению, что обычная нержавеющая сталь 18/8 не может быть использована выше  $800^{\circ}\text{C}$ ; сталь с 23% хрома, 11,5% никеля и 2,75% вольфрама может применяться до  $1050^{\circ}\text{C}$ ; сталь же с 23% хрома и 21% никеля — до  $1100^{\circ}\text{C}$ . Из материалов без никеля сталь с 13% хрома выдерживает  $750^{\circ}\text{C}$ , сталь с 21% хрома —  $900^{\circ}\text{C}$  и сталь с 29% хрома от 1100 до  $1150^{\circ}\text{C}$ ; в присутствии 3,4% кремния достаточно 8% хрома, чтобы можно было работать в интервале  $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$  [10].

Окисление никельхромовых сталей изучалось Йерян и его сотрудниками, которые и исследовали образцы окалина Х-лучами. Основной составляющей защитной пленки оказалась  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; обнаружено присутствие твердого раствора  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ . Высокое содержание железа было только в тех случаях, когда наблюдалось быстрое окисление. Сплавы с марганцем образуют значительные количества шпинели  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , что не мешает хорошему сопротивлению коррозии. Когда присутствует шпинель, в состав которой входит никель, хром и железо, разрушение происходит быстрее. Очевидно, шпинель обладает менее защитными свойствами, чем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; вероятно, в ней больше вакантных мест, что способствует переходу катионов наружу. На сплавах, подвергающихся сильному разрушению, не найдено  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , но обнаружена шпинель (главным образом во внутренней области) и твердый раствор  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  (главным образом в наружных областях) [11].

**Сплавы, содержащие кобальт.** Многие сплавы, широко распространенные благодаря устойчивости при высокой температуре, содержат кобальт. При сильном нагреве на нелегированном кобальте образуются два слоя окислов. Оба эти слоя состоят в основном из  $\text{CoO}$ . опыты с проволочным индикатором показали, что внутренний слой получается передвижением кислорода внутрь, а внешний слой — передвижением кобальта наружу, аналогично поведению никеля (стр. 40). Ниже определенной температуры ( $900^{\circ}\text{C}$  согласно Фалнику, но  $950^{\circ}\text{C}$  согласно Прису) имеется слой, который в основном состоит из  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Небольшие количества хрома значительно повышают скорость окисления, как предсказывает правило валентности Хауффе. Однако выше определенного содержания хрома в окалинах находятся не два металла, а только  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , и она обладает сильно защитными свойствами. Прис и Фалник считают, что это резкое падение скорости окисления происходит приблизительно при 25% хрома и что простой окисел  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  имеет более защитные свойства, чем шпинели, обнаруженные в некоторых сложных окалинах. По некоторым другим вопросам у этих исследователей нет полного согласия, и читателю следует ознакомиться с оригинальными статьями [12].

Фалник наблюдал, что хотя кобальтовые сплавы, содержащие больше 20% хрома, хорошо сопротивляются образованию окалина при длительном нагреве, но полученная окалина легко откалывается при охлаждении до комнатной температуры. Это мешает использованию таких сплавов на практике, несмотря на то, что скалывание может быть уменьшено небольшими присадками, например, кремния, который как бы вдавливают снаружи окалину в основной металл; это явление хорошо выражено в никельхромовых сплавах, применяемых в электронагревательных элементах (стр. 70).

Прочие свойства, кроме сопротивления окислению, рассматриваются при конструировании оборудования для высоких температур; часто основным затруднением является ползучесть материала. Оба эти вопроса не могут решаться отдельно, так как если у сплава недостаточно высокий предел ползучести, то имеется опасность разрыва окисной пленки, что ускорит окисление. Уменьшение поперечного сечения металла вследствие окисления повысит напряжения и ускорит таким образом крип. Выбранный состав сплава должен обеспечить сопротивление к окислению и ползучести. К счастью многие легирующие составляющие, улучшающие механические свойства, имеют тенденцию улучшать и сопротивление окислению или,



по крайней мере, не ухудшать его. О двух возможных исключениях — молибдене и ванадии — будет сказано ниже.

**Отложение малых добавок в виде металла.** Если малая добавка обладает меньшим сродством к кислороду, чем основной металл, то она обычно находится вблизи границы металл—окалина в металлическом состоянии, а не в виде окисла. Например, если железоникелевый сплав нагревается на воздухе, оба металла могут переходить наружу (в слой вюстита) как катионы (железо в виде двухвалентных ионов). Окись никеля, находящаяся в твердом растворе в слое окалины, ближайшем к металлу, будет быстро взаимодействовать с металлическим железом, образуя окисел железа и металлический никель. Как указывается Заксом, вюстит сам способен восстанавливать окись никеля, если содержание железа в нем больше 72%. В своей ранней работе Пфейль (стр. 40) нашел при нагреве никелевой стали частицы металлического никеля, включенные во внутренний слой окисла. Медь в стали также может накапливаться в этих слоях, но присутствие металлической меди под пленкой не приносит пользы; она диффундирует в металл по границам зерен и сообщает стали хрупкость [13].

Никель в этом отношении безвреден, скопление его в соответствующем слое пленки может препятствовать окислению. Закс изучал распределение никеля в толстой пленке на стали, содержащей от 1,5 до 3% никеля, нагревавшейся 24 часа при 1200—1250° С. Самое большое скопление металлических частиц (большой частью никеля) наблюдалось на некотором расстоянии от поверхности раздела между окисной пленкой и «сердцевинной» металла. В большинстве экспериментов в части пленки, которая расположена снаружи от исходной поверхности образца, никеля не найдено. Иногда никель присутствует в виде групп изолированных частиц, а иногда как «филигранный узор». Механизм образования этих двух типов структур, вероятно, различный. Он описан во второй статье Закса [14].

Многие жаростойкие сплавы содержат никель, и, хотя главной его функцией является улучшение механических свойств и, возможно, стабилизация аустенитной фазы, все же должно быть отмечено его участие в регулировании скорости окисления. В восстановительной атмосфере в присутствии соединений серы надо иметь в виду возможность образования низкоплавких эвтектик, содержащих сульфид никеля. В некоторых условиях сплавы с никелем в восстановительной атмосфере, содержащей серу, могут показать обратные результаты. Этот вопрос весьма сложен при выборе материала, стойкого в тяжелых условиях, и наблюдение за поведением различных сплавов в аналогичных условиях может быть более ценным, чем предсказания, сделанные на теоретической основе. Наилучшие результаты получаются при соединении теории с практикой.

Однако введение в качестве малой добавки относительно благородного металла не обязательно приводит к повышению сопротивления сплава окислению. Теория, развитая Вагнером, приводит к заключению, что пленка одинаковой толщины будет устойчивой только в том случае, если диффузия менее благородного металла в металлическую фазу идет быстрее, чем в окисел. Иначе поверхность раздела сплав—окисел, вероятно, становится неровной. В исключительных случаях в сечении могут наблюдаться выступающие части окисла менее благородного металла, заполненные в промежутках тонкими нитями сплава, богатого более благородным металлом. Вагнер вычислил, что при содержании благородного металла меньше 50% (атомных) скорость окисления сохраняет тот же порядок, как у менее благородного металла, не содержащего легирующей добавки; другими словами легированием не может быть получено заметного повышения стойкости [15].

**Влияние углерода на окисление.** Так как многие обычные материалы содержат углерод, то необходимо обсудить возможность разрыва защитной пленки в случае возникновения под ней окиси углерода. Вероятно, такое

явление может наблюдаться на металлах с относительно низким сродством к кислороду; при высоком сродстве металла к кислороду углерод может остаться в сплаве. Вагнер и его сотрудники нашли, что никель, содержащий углерод и карбид вольфрама, реагирует с кислородом быстрее, чем никель, не содержащий углерода [16].

**Субпленки.** Возможность разрыва пленки получается также, если малая добавка в сплав обладает более высоким сродством к кислороду, чем основной металл. Медные сплавы с небольшим содержанием кремния или марганца изучались Райнсом. Даже в нелегированной меди при окислении небольшое количество кислорода находится в твердом растворе в металлической фазе, а также, по-видимому, у промежуточной поверхности металл — окисел. Устанавливается приблизительно равновесное состояние между растворенным кислородом (в металле) и связанным кислородом (в пленке).

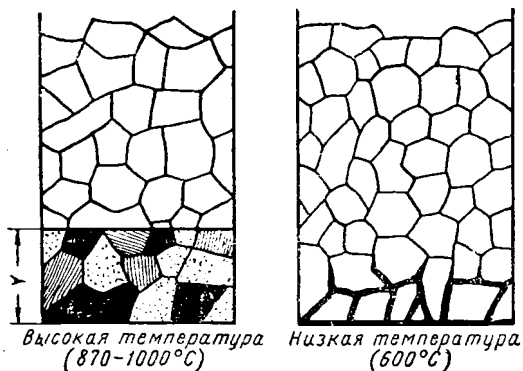
Концентрация кислорода в металле не может стать настолько высокой, чтобы быть пересыщенной по отношению к окислу, и выделения частиц окисла внутри меди не происходит. В случае кремния или марганца, так как они имеют большее сродство к кислороду, частицы их окислов могут выделяться. Райнс нашел, что в этих и аналогичных случаях образуется субпленка, состоящая из частиц окисла кремния или другого элемента, выделенного в дисперсной форме в основном металле. Нижняя граница субпленки

со временем постепенно продвигается внутрь в металл, и при высоких температурах, когда возможна диффузия растворенного кислорода через твердую медь, частицы находятся как внутри зерен, так и по их границам. Райнс нагревал сплав меди с 0,1% кремния на воздухе при 1000°С и затем травил сечение образца в аммиаке с перекисью водорода. Он нашел, что поверхность темнеет в зоне, в которой выделился кремний. Граница этой потемневшей зоны шла точно параллельно поверхности, и ее толщина ( $y$ ) увеличивалась со временем, приблизительно подчиняясь параболическому закону  $dy/dt = k/y$ , как и следовало ожидать. При более низких температурах (например, 600°С), когда диффузия в решетке становится медленной, окись кремния отлагается преимущественно по границам зерен, так как нарушение упорядоченного расположения атомов на границах благоприятствует диффузии. Различное поведение металла при высокой и низкой температурах схематически показано на фиг. 13. Подробности в статьях [17]. Образование наружных пленок на сплавах медь-марганец изучены Буйоном и Жардинье [18].

Выделение мелких частиц окисла в основном металле может как ухудшить, так и улучшить механические свойства. Возможность улучшения механических свойств изучалась Мартэном и Смитом [19].

### МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЕ ПРОНИКНОВЕНИЕ В МЕТАЛЛЕ

Образование субпленки подтверждает, что кислород может проникать внутрь сплава. В работе Райнса показано, что такое проникновение часто происходит легче по границам зерен. Проникновение по границам зерен встречается даже в нелегированных металлах в случаях, когда рост наружной пленки сопровождается движением катионов наружу. По-видимому, кисло-



Фиг. 13. Образование субпленки при высокой и низкой температуре (Ф. Райнс).

род, диффундируя внутрь вдоль границ зерен, образует окисел, который вблизи поверхности представляет собой непрерывную сетку, но глубже в сечении может иметь вид изолированных участков (фиг. 14). Пример окисла, образовавшегося внутри по границам зерен железа, нагретого в кислороде, описывается в ранней статье Стеда [20].

Ясно, что распределение окисла, показанное на фиг. 14, не может быть объяснено, если не принять движения кислорода внутрь так же, как металла наружу. Это является еще одним примером самопроизвольного движения анионов и катионов в противоположных направлениях. Такое самопроизвольное движение может устранить образование полости, типичной в случае движения только катионов, а также деформацию, типичную для движения только анионов.

Межкристаллитное проникновение не может распространиться далеко при таких температурах, при которых окисление управляется движением через пленку (т. е. при условиях подчинения параболическому закону).

Сопротивление проникновению глубоко внутрь металла будет очень высоко, так что даже и при особом воздействии, направленном вдоль границы зерна, оно скоро замедлится и поверхность раздела между окислом и металлом сохранится совершенно ровной. В нелегированном металле межкристаллитное окисление невозможно, исключая условия, когда окисление в основном следует закону прямой линии, как, например, при высоких температурах.

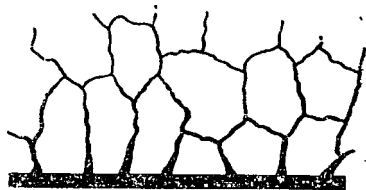
Только в том случае, когда металл содержит малую добавку с высоким сродством к кислороду (как показано в работе Райнса на медных сплавах, упомянутой выше), проникновение по границам зерен будет происходить в условиях, благоприятных для окисления по параболе.

При отсутствии легирующей добавки проникновение по границам зерен можно ожидать в том случае, когда в веществе пленки так много дефектов решетки, что движение через пленку перестает быть фактором, ограничивающим скорость роста пленки. При этом реакция на промежуточной поверхности металл-пленка будет контролирующей, и она, вероятно, пойдет легче там, где расположение атомов менее упорядочено, т. е. на границе зерна. Такие условия наблюдаются у сульфидных пленок, которые, как будет показано ниже, полны дефектов. Описание никеля, выдержанного в сере при высокой температуре, в котором образовалась непрерывная сетка сульфида вокруг зерен, дано Е. Скинером [21].

То обстоятельство, что межкристаллитное проникновение серы происходит легче в никеле, чем в железе, может быть объяснено на основании уже развитых положений. В случае железа и серы рост пленки следует параболическому закону, что неблагоприятно для глубокого проникновения, в случае никеля и серы рост пленки следует закону прямой, что благоприятно для проникновения между кристаллами [22].

Материалы, устойчивые в горячих смесях газов, содержащих сероводород, рассмотрены Брансом [23]. Кинетика реакции взаимодействия стали со смесями водорода и сероводорода обсуждается Древнайксом и Самансом [24].

**Проникновение пленки в металл (общие соображения).** Ограниченное проникновение вдоль границ зерен (субзерен, плоскостей скольжения или подобных благоприятных путей) может закрепить пленку и уменьшить опасность скалывания и повысить таким образом защитный характер пленки, особенно в условиях переменной температуры или периодического изгиба. С другой стороны, чрезмерное проникновение пленки в металл, при котором отдельные зерна металла будут окружены оболочкой окисла или сульфида,



Фиг. 14. Межкристаллитное проникновение.

вызовет разрушение под действием небольших напряжений. В этом случае косвенная опасность, заключающаяся в распаде металлических зерен, будет значительно превышать прямую опасность, которую представляет превращение металла в окисел или сульфид. Если «прораствание» сопровождается улучшением сцепления пленки, оно должно тщательно контролироваться. В данном случае может оказаться полезным введение легирующего элемента, который улучшит механическую прочность металлической фазы таким образом, что зерна, почти окруженные оболочкой окисла или сульфида, будут соединены со своими соседями тонкими металлическими мостиками, что повысит сопротивление отрыву. Введение составляющей, которая вызовет прораствание пленки, должно регулироваться, чтобы получить достаточную, но не чрезмерную связь. Второй элемент добавляется для повышения прочности металлической фазы; но возможно добавление и третьего элемента, который вводится для получения тонкого непроницаемого слоя постороннего окисла у основания пленки. Функцией этого слоя является замедление скорости окисления по механизму, описанному для меднобериллиевых сплавов (стр. 64). Условия, при которых протекают эти процессы, весьма сложны, и неудивительно, что при решении вопроса часто шли эмпирическим путем. Возможно, что некоторые заводские исследователи руководствовались научными основами в большей мере, чем это следует из опубликованных ими статей.

**Никельхромовые сплавы.** Примерами успешного применения принципа прораствания пленки являются сплавы, используемые в виде проволоки или ленты для нагревательных элементов. Должно быть выполнено несколько условий. Материал должен быть вязким, но устойчивым против крипа и коробления при высоких температурах; при контакте с огнеупорами он не должен с ними взаимодействовать (огнеупоры не должны содержать хлоридов, сульфидов и т. п.); на нем должна образоваться защитная окисная пленка, содержащая, по крайней мере, один слой, через который движение ионов происходит медленно. Эта пленка должна также хорошо сцепляться с металлической основой, чтобы не происходило скалывания.

Сплавы типа никель-хром (обычно в соотношении 80/20) имеют большое применение. Серия сплавов типа «нимоник» являются по существу никельхромовыми сплавами с соответствующими добавками, улучшающими механические свойства, что необходимо для лопаток газовых турбин и высоконапряженных деталей, работающих при высоких температурах. Нимоник 80 — сплав 80/20 с присадкой титана и алюминия — обладает высоким сопротивлением ползучести. Нимоник С схож с нимоник 80, но не обеспечивает высокого предела ползучести; этот сплав хорошо сопротивляется растрескиванию (межкристаллитное окисление, ускоренное колебаниями температуры). Нимоник 75 является также сплавом типа 80/20 и содержит тщательно контролируемое количество карбида титана. Нимоник DS с 37% Ni, 18% Cr, 2% Si, остальное железо хуже сопротивляется обычному окислению, но оказывается удовлетворительно стойким к зеленому излому (стр. 71). Свойства сплавов нимоник при различных температурах описываются в брошюре «Сплавы нимоник» [25].

В отсутствие добавок и усложняющих факторов при окислении никельхромовых сплавов обнаруживаются следующие слои:

1. Внутри металлической фазы гранулы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , тонкораспределенные в металле.
2. Слой с двухфазной структурой — кубическая шпинель ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ), диспергированная в основном окисле —  $\text{NiO}$ .
3. Снаружи имеется слой чистого  $\text{NiO}$  [26].

На практике в сплавы добавляются различные элементы, как-то: кремний, кальций, цирконий, торий и церий. Функция каждой отдельной составляющей не всегда ясна, но, вероятно, при правильном составе обеспечиваются

соответствующие условия у основания пленки. Скорость окисления, найденная из опытов, проведенных при постоянной температуре, не определяет поведения сплава, практически используемого для работы при переменном нагреве и охлаждении. Для испытания длительности службы материала по нормам американского общества испытания материалов (A. S. T. M) предлагается попеременно нагревать проволоку в течение 2 мин. при  $1175^{\circ}\text{C}$ , затем охлаждать ее до комнатной температуры, снова нагревать и так далее. Таким образом, при слабом сцеплении пленка отскочит. Время в часах, необходимое чтобы изменить электросопротивление на 10 %, считается мерой полезной службы материала.

Гульбрансен и Андрю нашли, что добавление 2 % марганца ведет к изменению состава наружной пленки, но не влияет на длительность службы, установленной указанными испытаниями.

Наоборот, добавка кремния, заметно не отражаясь на составе или структуре, влияет на длительность службы. Они предполагают, что кремний, кальций и другие добавки, которые не входят в основную часть окисла пленки вследствие их ионного размера или заряда, концентрируются у основания в виде  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  или силиката и значительно влияют на сопротивление скалыванию. Они ввели новый метод испытания, при котором окисление производится до определенной толщины пленки, затем сплав охлаждается, растягивается до увеличения длины на заданную величину в процентах и снова нагревается. При протяжке, конечно, возникает кратковременная опасность, но она устраняется во время повторного нагрева; длительное воздействие может быть благоприятным или наоборот. Сплав с низким содержанием кремния улучшается после растяжения на 1 %, но разрушается после растяжения на 2, 3 или 4 %. Высококремнистый сплав становится длительно более стойким даже после растяжения на 1, 2, 3 или 4 %. Толщина пленки во время деформирования является решающим фактором; даже малокремнистые сплавы улучшают свойства, когда пленка тонка. Для высококремнистых сплавов деформация, хотя и менее опасна, чем для низкокремнистых сплавов, но они имеют большую скорость окисления при высокой температуре. Это можно ожидать из правила валентности Хауффе. Замещение  $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Si}^{4+}$  должно повысить число вакантных мест. Читателю рекомендуется изучить оригинальную литературу [27].

Неблагоприятный вид межкристаллитного окисления встречается у некоторых никельхромовых сплавов; он характеризуется общим ростом сплава и разрушением, сопровождающимся образованием зеленого излома, называемого «зеленой гнилью». Такое окисление наблюдается, когда сплав нагревается в атмосфере, в которой возможно науглероживание, что встречается при употреблении в качестве топлива нефтепродуктов. Науглероживание хрома ведет к росту, а выделяющийся карбид окисляется. Вследствие того, что выделение карбида происходит по всей толще металла, то опасность разрушения в этом случае очень велика.

Детально с этим вопросом можно познакомиться в следующих работах [28].

Для нагревательных элементов с высокой стойкостью при повышенных температурах можно рекомендовать сплавы, содержащие кобальт; например кантал (70 % железа, 1,5—5 % алюминия, 20—30 % хрома и 2,5 % кобальта), который устойчив до  $1500^{\circ}\text{C}$ . Сплавы типа никель-хром, которые производятся в настоящее время, могут использоваться до  $1150^{\circ}\text{C}$  и даже до  $1250^{\circ}\text{C}$ , когда сечение проводника не слишком мало. Возможность повышения температуры была достигнута соответственными добавками других элементов, что описано выше.

Некоторые материалы могут применяться при более высоких температурах, но только в печах, в которых нет контакта с керамикой и в которых нагревательные элементы работают в защитной атмосфере или в вакууме.

При таких условиях платину можно применять до  $1600^{\circ}\text{C}$ , ниобий до  $2230^{\circ}$ , тантал до  $2400^{\circ}$  и вольфрам до  $2560^{\circ}\text{C}$  [29].

**Рост чугуна.** Другим примером внутреннего окисления, известным еще в ранний период истории металлургии, является увеличение объема чугуна, происходящее при переменном нагреве выше температуры превращения  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  в окислительной атмосфере и охлаждении. Любое железо, нагретое до этой температуры, уменьшается в объеме. В идеальных условиях однородный образец металла при медленном охлаждении вернется к своему первоначальному объему. Если же, как это случается в чугунах, вокруг графитовой пластины имеется внутренний надрыв, то едва ли объем восстановится. Для чугуна высокого качества при отсутствии окисления нагрев почти не приносит вреда. Пирсон показал, что при переменном нагреве и охлаждении в неокислительной атмосфере рост обычно невелик. Иногда рост наблюдается после нагрева в вакууме, но это может происходить из-за наличия газов, окклюдированных металлом. Если же нагрев производится на воздухе, то переменное поглощение и удаление газа при каждом нагреве и охлаждении приводит к внутреннему окислению и изменению объема. Однако взаимодействие факторов настолько сложно, что наблюдается много отклонений. Испытания, проведенные при одних определенных условиях, не указывают на поведение при других условиях. Один из испытанных Хоннеггером чугунов был лучшим по поведению в паре при  $500^{\circ}\text{C}$ , но самым плохим при нагреве на воздухе при  $650^{\circ}\text{C}$ <sup>1</sup> [30].

Два фактора необходимы для разрушения чугуна: 1) избыток кислорода или окислительного агента и 2) прохождение через температуру превращения  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ . Значение этого перехода было подчеркнуто в классической работе Бенедикса и Лёфквиста. Исключить первый фактор не всегда возможно, но второй можно устранить двумя путями:

а) повышением температуры превращения  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  выше области рабочей температуры;

б) применением материала, который нормально существует в состоянии  $\gamma$ -железа при комнатной температуре.

Повышение температуры превращения можно получить введением большого количества кремния. Интересно, что малое количество кремния, как было показано в ранней работе Рагана и Карпентера, способствует росту. В самом деле рост обычного чугуна при низкой температуре в значительной мере обязан окислению находящегося в нем кремния. При более высокой температуре важным фактором является окисление широких графитовых пластин и железа вокруг них. В чугуне с 4—10% кремния и тонкораспределенным графитом рост, связанный с прохождением через температуру превращения  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ , существенно уменьшается [31].

Высококремнистые чугуны хрупки и иногда растрескиваются при резком нагреве и охлаждении. Лучше применять чугуны с аустенитной структурой. Никель обычно вводится как стабилизатор аустенита, а хром и кремний улучшает сопротивление окислению. Некоторые из чугунов содержат медь, которая может повысить сопротивление атмосферной коррозии при низких температурах.

Поведение данного чугуна зависит в большей мере от атмосферы, в которой он находится. Иногда слабоокислительная атмосфера приносит больше вреда, чем сильноокислительная. Чугун с графитом в виде пластин катастрофически быстро окисляется в углекислоте, содержащей небольшое количество окиси углерода. В отсутствии окиси углерода выдержка в чистой углекислоте не представляет серьезной опасности. Предполагается, что причина этого заключается в том, что в менее окислительной атмосфере наружная

<sup>1</sup> Уанклин добавляет, что в этих случаях  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  превращение не имеет значения, так как температура перехода слишком низка.

окисная пленка получается настолько тонкой, что графитовые пластины не закрываются и по ним происходит проникновение газа. В атмосфере двуокиси углерода, свободной от окиси, наружный окисел становится толще и графитовые пластины закрываются [32].

Рост чугуна, а также образование «зеленой гнили» в никельхромовых сплавах можно рассматривать как примеры «объединенного действия» химических и механических факторов, такое явление описано в главе XVIII. Совместно механическое и химическое влияние оказывается более вредным, чем если эти факторы действуют порознь. В обоих упомянутых случаях механическое воздействие возникает вследствие изменений объема материала.

## ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО ЭЛЕМЕНТА В ГАЗЕ, ЖИДКОСТИ И ЗОЛЕ

**Влияние серы в окалине.** Сера может оказывать влияние на рост пленки двумя путями: 1) она может понижать точку плавления или, по крайней мере, температуру, при которой пленка становится вязкой из-за образования жидкой эвтектики в большей части твердой массы; 2) она может внести дополнительные дефекты в решетке.

Является спорным, что эти изменения представляют разные выражения одного явления. Согласно взглядам некоторых физиков, жидкость отличается от кристаллического твердого тела только тем, что дефекты, редко появляющиеся в твердом теле, так многочисленны в жидком, что она может изменять свою форму под влиянием небольших усилий, как например собственный вес<sup>1</sup>. Представление о жидкости, как об исключительно дефектном твердом теле, заставляет предположить, что соединения, богатые дефектами, должны иметь низкие температуры плавления, а также объясняет, почему твердая пленка становится внезапно менее защитной при плавлении.

Сульфиды богаче дефектами, чем окислы. Минералу пирротину в старых книгах по минералогии приписывается формула  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ <sup>2</sup>; теперь считается, что он является сульфидом железа ( $\text{FeS}$ ), в котором  $\frac{1}{12}$  мест катионов ва-

кантны, а в  $\frac{1}{6}$  части вместо  $\text{Fe}^{2+}$  находятся  $\text{Fe}^{3+}$  и таким образом поддерживается нейтральность. Однако вакансии в сульфидах могут быть даже если нет отклонения от стехиометрического состава. Решетка сульфида меди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) отличается от решетки закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Ионы  $\text{Cu}^+$  в сульфиде находятся в сильно неупорядоченном состоянии; поэтому способность к диффузии катионов высока и электропроводность сульфида меди при  $1000^\circ\text{C}$  значительно выше, чем у закиси меди, несмотря на то, что состав, как показано Вагнером, очень немного отклоняется от формулы  $\text{Cu}_2\text{S}$  [35].

Наличие большого числа дефектов в сульфидах может объяснить, почему для возникновения одних и тех же интерференционных цветов на меди в чистом воздухе необходим нагрев (окраска обязана закиси меди), а в воздухе, содержащем сероводород, окраска возникает при комнатной температуре. Если это получается за счет сульфидной пленки, имеющей дефекты решетки, как существенную черту ее структуры, то возможность ионного движения и утолщения пленки при комнатной температуре легко понятна.

Это может служить также объяснением некоторых прежних наблюдений. Автор одно время демонстрировал интерференционные цвета на образцах меди, соответствующей толщины, к которым прикасался кончиком пламени

<sup>1</sup> Быстрое изменение формы возможно только, если существует избыток вакансий, в которые могут двигаться атомы или молекулы, порождая этим другие вакансии. Мак Дональд [33] утверждает, что имеется доказательство, что кристалл плавится, когда дырки достигают концентрации порядка  $10^{-3}$ . См. также дискуссию по плавлению [34].

<sup>2</sup> Пирротину приписывается часто формула  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . (Прим. ред.).

паяльной горелки. Полная последовательность цветов появлялась в виде расширяющихся колец; в центре цвета развивались более отчетливо. Приготовленные таким способом образцы могут сохраняться в эксикаторе без дальнейших изменений. Такие же окрашенные кольца были получены без нагрева, когда пластинка меди держалась непосредственно над каплей сульфида аммония. В этом случае при выдержке образцов в эксикаторе цвета продолжали со временем изменяться. Это указывало на то, что пленка стала толще, хотя воздух в эксикаторе не содержал соединений серы. Катионы меди частично могут диффундировать наружу через первоначальную сульфидную пленку. Вследствие этого увеличивается толщина пленки и изменяется ее цвет.

В своей классической работе Вернон показал, что небольшие количества сероводорода в воздухе приводят к изменению цвета пленки (потускнение) при обычной температуре и сопровождаются увеличением ее веса. При этом он нашел, что окисление подчиняется параболическому закону  $dy/dt = k/y$ , подтверждая, таким образом, мысль, что изменения, производимые соединениями серы при комнатной температуре, подобны тем, которые получаются на чистом воздухе при повышенной температуре. Тем не менее, пленки были не чисто сульфидными, а окислом с малым содержанием серы (от 10,0 до 15,7% кислорода). Вернон показал, что значение константы  $k$  было пропорционально количеству серы в атмосфере, которое определялось с помощью уксуснокислого свинца. Если скорость, с которой молекулы сероводорода достигают поверхности, пропорциональна числу дефектов, то этот результат легко понять [36].

Было упомянуто, что у меди, предварительно выдержанной в воздухе, содержащем сероводород, рост пленки может продолжаться, если впоследствии, не нагревая, выдерживать ее в чистом воздухе. Если же она сначала находилась в чистом воздухе, то рост пленки, при последующей выдержке в атмосфере, содержащей сульфид, сильно замедлится. Вернон нашел, что медь, выдержанная в течение нескольких месяцев в относительно чистой атмосфере Лондона, летом очень мало увеличивается в весе, в то время как зимой благодаря загрязнению воздуха образцы быстро подвергаются коррозии.

Потускнение изделий, покрытых серебром, медью или медным сплавом, на воздухе, содержащем соединения серы, сильно снижает декоративный вид этих металлов. Однородная интерференционная окраска, появляющаяся на чистой поверхности в воздухе, содержащем сероводород, сама по себе красива, но поверхность изделия может быть загрязнена и покрывается пятнами разного цвета.

**Предупреждение окисления и потускнения при избирательном окислении сплавов.** Рациональным методом предупреждения потускнения является введение в серебро или медь легирующего компонента, который образует тонкую невидимую защитную пленку. Алюминий и бериллий, которые эффективны для уменьшения окисления при высокой температуре, могут быть полезны и для этой цели. Прайс и Томас вводили 1% алюминия в стандартное серебро, однако полученный сплав с 6,5% меди и 1% алюминия также тускнел. Они объяснили неудачу тем, что пленка, образовавшаяся на этих сплавах, была загрязнена медью или серебром и посторонние атомы внесли дефекты в решетку. Ими был разработан метод обработки сплавов для получения пленки из чистой окиси алюминия. Они нагревали сплав в атмосфере водорода, содержащей небольшое контролируемое количество водяного пара (эквивалентное 0,1 мм рт. ст.). Такой обработкой можно превратить алюминий в окись алюминия, так как алюминий благодаря большому сродству к кислороду вытеснит водород из водяного пара. Соответственного окисления меди или серебра не получается вследствие их малого сродства к кислороду. Обработка не изменяет внешнего вида, но невидимая защитная



пленка, очевидно, образуется, так как поверхность, выдержанная в атмосфере, в которой серебро обычно тускнеет, не претерпела видимого изменения в течение 75 дней [37].

Тот же принцип, известный под названием селективное окисление, исключительно эффективно был использован для предохранения от потускнения медноалюминиевых сплавов, применяемых иногда для дешевых украшений, так как они похожи на золото. Прайс и омас вычислили по уравнению Вагнера (стр. 768), что если бы удалось на этих сплавах получить пленку окиси алюминия, совершенно свободную от меди, то значение  $k$  в параболическом уравнении  $dy/dt = k/y$  получилось бы меньше, чем  $\frac{1}{80000} k$ , полученного для нелегированной меди. Опыты показали, что  $k$  действительно понизилось до  $\frac{1}{200000}$  от величины, характерной для нелегированной меди, — замечательное подтверждение теоретических предположений. Несомненно, что такое улучшение обязано обработке во влажном водороде, так как одно легирование, без обработки во влажном водороде, привело бы к значительно менее удовлетворительным результатам. Фрёлых, изучая подобные сплавы, получил меньшее улучшение по сравнению с нелегированной медью [38].

**Влияние сернистого газа на окисление меди.** Существующее мнение, что с серой связано появление в окисной пленке дефектов решетки, подтверждается наблюдением Милса над окислением меди в области 88—172° С. Результаты наблюдений других исследователей в этом интервале температур противоречивы, вероятно, вследствие различного состояния поверхности. Некоторые экспериментаторы нашли параболический рост при тех же условиях, при которых другие обнаружили логарифмический закон. Милс разработал метод очистки поверхности, который дает воспроизводимые результаты. Он применил анодное травление в 10%-ной азотной кислоте с последующей промывкой в воде, а затем в ацетоне. После того как фильтровальной бумагой было удалено рыхлое черное вещество, образцы подвергались катодной обработке в кислом однозамещенном фосфате натрия и затем нагревались в водороде при 400° С для восстановления еще оставшейся окисной пленки; под конец водород заменялся азотом, температура снижалась до температуры, выбранной для окисления, и впускался кислород или применяемая газовая смесь.

При отсутствии сернистого газа процесс окисления при 88° идет в две стадии; рост пленки начинается быстро, но постепенно замедляется; затем внезапно скорость окисления снова повышается и опять понижается. Вероятно, это объясняется тем, что при первом окислении окисел был «псевдоморфным», продолжая кристаллическую структуру медной основы; когда толщина пленки достигала приблизительно 300 Å, наступила рекристаллизация и пленка снова стала проницаемой. При 120° С наблюдался подобный же перелом примерно при 300 Å, и обе стадии, вероятно, подчиняются логарифмическому закону. При 172° кривая не имеет перелома; возможно, что псевдоморфная пленка, если она и существует, рекристаллизуется сразу. При этой температуре кривая была сначала параболической, но позже окисление становилось медленнее, чем это требует параболический закон, возможно вследствие образования пустот под пленкой (вывод нового логарифмического закона, который применим в данном случае, дан на стр. 758).

Наличие двуокиси серы меняет положение. При 88° С перелом (приписываемый рекристаллизации) может произойти раньше, вероятно, потому, что вакансии в веществе пленок благоприятствуют атомной перестройке. При 172° С сера сильно ускоряет окисление, повышая константу  $k$  в параболическом уравнении, и уменьшает время, за которое скорость окисления падает ниже значения, вычисленного из параболического закона; оба эти

явления объясняются увеличением числа вакансий, которые поддерживают движение ионов через пленку, а также их убыль в пустотах. Другим результатом является образование пленки сульфата меди на окисной пленке, но это не влияет на скорость окисления [39].

**Окисление продуктами сгорания.** Окисление стали при высоких температурах может сильно ускориться, если окислительная газовая смесь содержит сернистый газ. Хатфилд нашел, что введение одновременно двуокиси серы и влаги в воздух значительно ускоряет окисление стали при 300° С, хотя одна двуокись серы заметного действия не оказывает [40].

Горячая смесь продуктов сгорания топлива часто быстро окисляет сталь. Естественно, что скорость окисления наибольшая, когда присутствует свободный кислород, т. е. в условиях, когда для сжигания применяют избыток воздуха. Окисление может быть медленным или отсутствовать, если газовая смесь имеет определенно восстановительный характер. При наличии сернистых соединений, сероводород в восстановительной смеси может причинить некоторым материалам серьезное разрушение, особенно сплавам, богатым никелем.

Однако, как показано работой, выполненной в лаборатории Кобба, значительное окисление возможно даже в смесях, не содержащих свободного кислорода или сернистых соединений. Если сгорание кокса или угля идет с недостатком кислорода, то получается смесь углекислоты и окиси углерода, сильно разбавленная азотом; образуется и некоторое количество водяного пара. Количество воды будет значительно больше, если в качестве топлива применяется нефть или газ, которые содержат больше углеводородов и водорода.

Хорошо известно по реакциям, протекающим в доменной печи, что смесь окиси и двуокиси углерода восстанавливает руду до металлического железа только в том случае, если отношение  $\text{CO}_2/\text{CO}$  поддерживается ниже определенного значения, которое зависит от температуры; если же значение выше, то железо будет окисляться. При нормальном сгорании угля образуется газовая смесь, содержащая достаточное количество двуокиси углерода, чтобы окислить железо. Окисление можно предупредить, ограничивая подачу воздуха, но такое ограничение не допускается в связи с экономией горючего и предупреждением образования дыма. Если присутствуют небольшие количества соединений серы, окисление продуктами сгорания происходит быстрее. Если из угля предварительно удаляется обычно присутствующий в нем пирит, разрушение печи уменьшается; однако не исключено, что некоторая часть серы остается в угле. Сера в продуктах сгорания может также ускорить коррозию, когда на относительно холодном металле конденсируется вода (стр. 428).

Данные, полученные Коббом о коррозии железа в газовых смесях, являющихся продуктами сгорания трех типов топлива с добавлением сернистого газа и без него, приводятся в табл. 6. Видно, что скорость образования окалины повышается с увеличением количества водяного пара в смеси; при малых добавках сернистого газа наблюдается дальнейшее повышение коррозии [41].

Таблица 6

Разрушение железа в газовых смесях (Кобб и Миллетт)

Сжигаемое топливо	Состав газовой смеси в объемных процен- тах			Скорость образования окалины при 1000 °С в мг/см <sup>2</sup> за 1 час			
	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	без SO <sub>2</sub>	0,05% SO <sub>2</sub>	0,10% SO <sub>2</sub>	0,20% SO <sub>2</sub>
Сухой высокотемпературный кокс . .	2	18	80	4,4	11,2	14,6	18,6
Уголь, нефть или генераторный газ	10	10	80	7,5	17,5	22,5	26,5
Угольный газ . . . . .	20	10	70	12,0	21,5	27,8	32,0

Образование пузырей под окалиной на стали при повторных нагревах во время прокатки листов влияет на качество конечной продукции. Много лет назад Гриффитс нашел, что при нагреве полосы железа в чистом кислороде при 850—1000°C образовалась окалина, которая отскакивала от металла, оставляя только тонкую пленку окисла. Нагрев на воздухе при той же температуре приводит к образованию хорошо сцепленной с металлом окалины и возникновению местами пузырей. При нагреве в кислороде, содержащем свыше 30% азота или свыше 50% двуокиси углерода, также возникали пузыри. На воздухе в присутствии пара образовалась гладкая темная окалина, которая могла быть легко удалена с металла; под окалиной была серебристая поверхность [42].

Наблюдения Гриффитса представляют интерес вследствие их научного и практического значения, а именно: возможности получения самоснимающейся пленки. Действие пара можно объяснить образованием водорода под окалиной. Влияние азота воздуха на изменение природы окалины заключается не только в разбавлении кислорода, так как чистый кислород при  $\frac{1}{3}$  атмосферного давления не способствует образованию пузырей. По-видимому, если под пленкой образовалась локальная полость по механизму, описанному на стр. 50, она будет продолжать расти, образуя пузыри в окалине, вне зависимости от того, растрескивается или оседает перекрытие. Если присутствует лишь кислород, то вследствие разницы в давлении (разница обусловлена тем, что некоторое количество кислорода, которое проникает в полость, расходуется на окисление) происходит растрескивание или оседание перекрытия. В дальнейшем образуются новые пустоты где-нибудь в другом месте, до тех пор пока окалина в значительной степени не разрушается и отслаивается в виде лепестков. Если процесс протекает в воздушной атмосфере, то при возникновении дефектов в перекрытии полости туда проникает азот, который не поглощается при окислении дна полости. Возникновение значительной разности в давлении устраняется, что ведет к образованию пузырей.

Для подтверждения этого толкования следует провести специальное исследование.

Окисление металла, помещенного в окислительную часть пламени, происходит при действии новых факторов, которых не было при окислении в продуктах сгорания, так как при высокой температуре пламени могут существовать молекулы и радикалы такого рода, которые не встречаются при относительно низких температурах. Появляется  $C_2$ ,  $CN$ ,  $OH$ ,  $H$  и  $O$ , которые не находятся друг с другом в химическом, а иногда и в термическом равновесии. Возможны многие реакции с металлами, и изыскания по этому вопросу следует приветствовать [43].

**Защитные атмосферы.** Смесь газов, которая образуется при сгорании каменного угля или нефти на воздухе, окисляет железо, когда отношение  $H_2O/N_2$  превышает определенное значение. Если эта смесь применяется как источник тепла при термической обработке, то должно быть или увеличено количество несжигаемого водорода, что неэкономично, или удалена вода. «Защитные атмосферы» для подобных процессов могут быть получены сжиганием газа при ограниченном доступе воздуха, что оставляет некоторый избыток водорода с последующим удалением водяного пара. Противоположным методом является сжигание газа с необходимым количеством воздуха и добавление затем свежего газа. Вопрос о защитных атмосферах обсуждается в работе И. Дженкинса [44].

Окисление железа продуктами сгорания газа сильно ускоряется в присутствии двуокиси серы, что было показано данными Кобба. Однако соединения серы становятся особо нежелательными при отжиге медных и никелевых сплавов, когда надо получить блестящую поверхность. В атмосфере для светлого отжига никеля не должно быть серы; если используется город-

ской газ, то органические соединения серы должны быть удалены. Описание процессов в работе [45].

Лучше всего пользоваться топливом, свободным от серы. Там, где экономически доступно применение бутана или пентана, их следует использовать, поскольку эти углеводороды являются подходящим источником, свободным от серы. Для более широкого употребления применяется смесь азота и водорода, получаемая при крекинге аммиака, т. е. разложении его на элементы при пропускании над катализатором (например, губчатая железная руда, содержащая окислы или редкие земли как активаторы); по выбору смесь, более богатая азотом, может быть получена при «сжигании» аммиака с соответствующим количеством воздуха. Из этих атмосфер вода должна быть удалена по возможности полно; иногда для этого применяется силикагель. «Сжигаемый» аммиак дешевле, чем крекинг-аммиак, так как большая часть его азота берется из воздуха; он может быть использован в качестве защитной атмосферы для стали в случаях, когда крекинг аммиака слишком дорог <sup>1</sup>.

Атмосферы, богатые водородом, нецелесообразно применять при обработке меди, у которой по границам зерен выделился окисел, так как скопление пара внутри может привести к растрескиванию. По этому вопросу см. литературу [46].

Для окисленной меди содержание окиси углерода в защитной атмосфере должно быть низким, потому что при восстановлении окисла возможно образование пористости, по которой может проникать водород [47].

**Катастрофическое окисление.** Два элемента — молибден и ванадий — могут в некоторых условиях причинить чрезвычайное разрушение. И тот, и другой являются обычными составляющими некоторых сплавов, применяемых на практике, благодаря их хорошим механическим свойствам; в частности молибден сообщает устойчивость против ползучести. Стали с 0,5% молибдена, с хромом или без него широко применяются для паровых трубопроводов и перегревателей. Применяются и стали с большим содержанием молибдена, но его количество должно регулироваться; содержание молибдена выше 2—3% опасно, так как  $\text{MoO}_3$  летуч и разрывает окалину, несмотря на то, что при более высоком содержании молибдена сопротивление крипу снова повышается [48].

Ванадий может быть введен извне, так как его соединения являются важными составляющими золы некоторых сортов нефтяного топлива. Если эта зола соприкасается с горячей сталью, то может произойти катастрофическое разрушение ее, особенно в присутствии сульфата натрия (и может быть хлорида).

Такие явления обычно относятся к «каталитическому» действию ванадия (или молибдена), но употребление слова «каталитический» не дает объяснения и может даже привести к неправильному представлению. «Катализ» обозначает ускорение химической реакции в присутствии небольшого количества некоторого вещества, которое само остается неизменным. В случаях же, когда окисление управляется физическим процессом (т. е. движением через пленку катионов наружу или анионов внутрь), катализ не может непосредственно ускорять разрушение, так как квазихимические пограничные реакции могут поддерживаться наравне с движением ионов через пленку, также и в случае, когда катализатор не присутствует. В этих случаях мы имеем дело с веществом, которое делает пленку более проницаемой. Только когда движение через пленку было облегчено появлением пор, заполненных газом или жидкостью, или же повышением числа дефектов решетки в твер-

<sup>1</sup> Уанклин отмечает, что при некоторых обстоятельствах аммиак, по крайней мере «крекинг», может азотировать сталь и поэтому его нельзя рассматривать как совершенно инертную атмосферу.

дом веществе пленки, может идти речь о каком-либо каталитическом ускорении пограничной реакции.

Каталитическое действие ванадия в ускорении окисления двуокиси серы до трехокиси может быть действительно значительным, так как трехокись серы сама по себе коррозионно-активна; но сомнительно, играет ли роль катализ в соединении металла с кислородом.

Главное разрушительное влияние обоих элементов связано с образованием жидких или газообразных соединений. При температурах печи наиболее устойчивый окисел молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) летуч; наиболее устойчивый окисел ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), а также некоторые другие его соединения являются при сравнительно низких температурах жидкими. Соединения обоих металлов образуют различные низкотемпературные эвтектики.

Ратенау и Мейеринг показали, что если атмосфера печи содержит  $\text{MoO}_3$  (это возможно из-за наличия молибденовой проволоки), то окисление алюминий-медного сплава (8% меди) заметно повышается при  $470^\circ\text{C}$ , несмотря на низкое давление пара  $\text{MoO}_3$ ; внезапно при  $530^\circ\text{C}$  оно становится очень заметным. Эта температура близка к температуре плавления эвтектики  $\text{MoO}_3\text{—Cu}_2\text{O}$  (смесь  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  может образовать жидкую фазу при  $470^\circ\text{C}$ ). Образование жидкой фазы, которая стремится проникать вдоль границ зерен, является причиной коррозии [49].

Установлено, что опасность, вызываемая присутствием молибдена, может быть уменьшена введением в сплав кремния и хрома. Оба элемента, находясь вместе, дают значительно лучший результат, чем каждый порознь, и это справедливо также для алюминия и хрома. Применение такой комбинации, возможно, связано с тем, что она благоприятствует ковке [50].

Факты, относящиеся к ванадию, были установлены многими исследователями [51].

Фостер и его коллеги нашли, что пятиокись ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) редко находится как таковая в золе нефти; но если присутствует сульфат натрия, то он взаимодействует с  $\text{V}_2\text{O}_5$ , образуя много комплексных ванадатов, некоторые из которых более коррозионно-активны, чем просто  $\text{NaVO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Найдено, что из всех исследованных комбинаций смесь из 12% сульфата натрия и 88% пятиокиси ванадия является наиболее коррозионно-активной; при нагреве вытесняется  $\text{SO}_3$  и остается коррозионно-активный комплекс  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ ; ванадат  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$  также очень коррозионно-активен, воздействие вытесненной  $\text{SO}_3$  также возможно. Продукт, полученный взаимодействием между  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , находится в жидком состоянии при температуре значительно ниже точки плавления чистого  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $680\text{—}690^\circ\text{C}$ ).

В некоторых газовых турбинах, где температура впуска была  $650^\circ\text{C}$ , продукт взаимодействия  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  был жидким и в результате наблюдалась сильная коррозия от воздействия частиц золы. Ниже температуры плавления или смягчения золы на сталях в этих условиях наблюдается небольшое повреждение. Это относится к сплавам на медной основе (как например, алюминиевая бронза с 9% алюминия), они хуже ведут себя при более низких температурах; это заставляет предположить, что в эксплуатации могут возникать и другие явления. В исследованиях некоторых лабораторий было указано, что соединения ванадия могут иногда увеличивать окисление различных сплавов при температурах, которые слишком низки, чтобы вызвать образование жидкой фазы. Возможно, что присутствие ванадия в окалинах повышает число дефектов в решетке в соответствии с правилом Хауффе (стр. 63); ванадий и молибден обычно будут влиять на валентность сильнее, чем главная составляющая окалины.

Если причиной повреждения являлось только наличие жидких составляющих, то средство исправления напрашивается само собой, именно: введение веществ, способных поднять температуру плавления. Многие экспериментаторы пошли по этому пути. Успех был очень небольшой, но мнения

относительно того, какая примесь лучше, разделились: некоторые считали наиболее обещающей окись цинка; другие предпочитали окись кальция или бария. Термодинамические расчеты Юнга и Херши (стр. 79) показывают, что магnezия благодаря высокой температуре плавления будет хороша в отсутствии серы. На практике, однако, различные сорта топлива почти всегда содержат серу, и магnezия при температурах и давлениях, развивающихся в газовой турбине, будет превращаться в сульфат. Поскольку имеются основания думать, что действует не одна, а много причин, то исправить положение можно только при условии, когда все причины будут установлены.

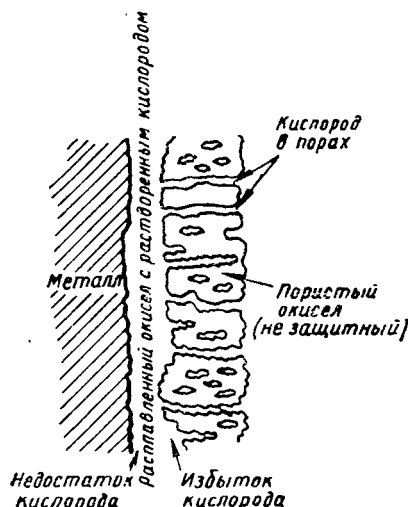
Прис (стр. 79) пришел к заключению, что жаростойкий сплав, обязанный своей стойкостью хрому, не может противостоять окислению в присутствии пятиоксида ванадия. Другие считают, что этот взгляд слишком пессимистичен и сообщают довольно хорошие результаты, полученные на стали, содержащей 26% хрома и даже меньше [52].

Но почти несомненно, что нержавеющая сталь с обычным содержанием хрома должна обладать плохими свойствами, особенно если окись ванадия смешана с сульфатом натрия. Каннингем и Брасунас (стр. 79) описали механизм окисления этого сплава способом, указанным на фиг. 15; под пористой окалиной находится слой расплавленного окисла. Смесь  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$  может абсорбировать кислород и передавать его металлу; самой большой абсорбционной способностью обладают смеси с 16—20% сульфата натрия, и, следовательно, они являются наиболее коррозионно-активными. Авторы считают, что лучшими примесями являются окислы кальция, стронция или бария.

Австрийские исследователи Фитцер и Шваб (стр. 79) думают, что решение проблемы может быть найдено на сплавах, содержащих кремний; но они трудны для обработки. Результаты, подающие большие надежды, были получены на сплавах нимоник (стр. 70) Заксом [53]. Делались попытки предупредить сильное окисление нержавеющих сталей золой, получающейся при сжигании нефти, нанесением на сталь алюминиевых покрытий, получаемых методом погружения, но это не привело к хорошим результатам [54]. Оценка существующего положения дается группой специалистов Национальной ассоциации инженеров коррозионистов [55].

Кроме металлургического пути решения проблемы, остается возможность удаления ванадия из нефтяного топлива. Но сделать это нелегко, так как ванадий встречается в виде устойчивого «порфирина», относясь к группе соединений, из которых наиболее известными примерами являются гемоглобин и хлорофилл.

Вероятно, некоторые случаи коррозии, приписанные ванадию, на самом деле обязаны другим причинам. Шерли указывает, что сульфат натрия или кальция сами по себе как составляющие золы почти безвредны, но становятся опасными в присутствии небольшого количества хлорида. Наверное сульфат восстанавливается до сульфида. Калориферные трубы и лопасти статора могут поэтому пострадать. В сплаве нимоник, содержащем 74% никеля, 20% хрома и 2% титана, образуются шарики эвтектики, содер-



Фиг. 15. Возможный механизм окисления нержавеющей стали в присутствии ванадия (Г. Каннингем и А. Брасунас).

жащей Ni, NiS и NiO; при таком воздействии нет необходимости в ванадии [56].

Превосходная сводка о роли молибдена и ванадия при катастрофическом окислении составлена Шрейером [57].

**Рост йодидных пленок.** В своей классической работе Тамманн изучил образование цветов побежалости на серебре, выдержанном в парах йода при комнатной температуре, и пришел к заключению, что рост пленки в этих условиях подчиняется параболическому закону; его метод определения толщины по окраске был не очень точным, но общие заключения, вероятно, правильны. Позже Баннистер, работая в Кембридже, изучал рост йодидных пленок на серебре, погруженном в раствор йода в хлороформе или в другой органический растворитель. Как и Тамманн, он использовал окраску для определения толщины, но перед измерениями он проградуировал шкалу окрасок, которая простиралась на пять порядков, по результатам, полученным гравиметрическим методом. Поскольку последнее дает результаты, согласующиеся с измерениями, полученными двумя другими способами<sup>1</sup>, то результаты автора заслуживают доверия. Баннистер нашел, что в растворе хлороформа данной концентрации рост пленки в самом деле следует параболическому закону, но значение константы  $k$  меняется с концентрацией. Применение различных растворителей влияет на вид кривой. Его результаты лучше объясняются, если принять, что йод движется внутрь через пленку, а не серебро наружу. Биркумшау и Эверделл, которые произвели детальное исследование по поведению меди в водных растворах йода, также пришли к выводу, что йод продвигался внутрь [58].

Русская работа по действию на металлы влажного и сухого хлора описана в журнале [59]. Влияние йода на танталовую проволоку, отчасти покрытую серебром, демонстрирующая действие локального элемента, описано у Ильшнер-Генша и Вагнера [60].

**Толщина пленок цветов побежалости.** Толщины йодидных пленок, образующиеся на серебре и распространяющиеся на пять порядков цветов, которые были получены Баннистером, приведены в табл. 7. Поверхность не была

Таблица 7

Толщина йодидных пленок на серебре (Ю. Эване и Л. Баннистер)

Цвет	Порядок	Толщина в Å	Цвет	Порядок	Толщина в Å
Желтый . . .	I	200	Зеленый . . .	II	2250
Красный . .	I	430	Желтый . . .	III	2450
Синий . . .	I	550	Красный . . .	III	2900
Серебристый .		800	Зеленый . . .	III	3400
пробел . .			Красный . . .	IV	4100
Желтый . . .	II	1150	Зеленый . . .	IV	4750
Красный . . .	II	1650	Красный . . .	V	5600
Синий . . . .	II	1950			

гладкой, и числа представляют средние общие толщины, поскольку фактор шероховатости во внимание не принят.

### Прочие ссылки

Учебники, упомянутые на стр. 58, включают и окисление сплавов, но необходимо сделать ссылку и на экспериментальные работы двух их авторов — О. Кубашевского и К. Хауффе [61].

<sup>1</sup> Эти методы заключались в измерении количества электричества, необходимого для полного восстановления йодистого серебра и нефелометрическом измерении йода, освобожденного в растворе; дальнейшие детали даны на стр. 703—744.

Полезные статьи-сводки относительно материалов, предназначенных для тяжелых условий преимущественно в газовых турбинах, приводятся Е. Колбек и Райт [62]. Обзор поведения сплавов, богатых хромом, при высоких температурах сделан Сулли и Брандесом [63]. Сопротивление крипу и основные свойства группы сплавов нимоник (никель—хром с другими элементами), широко применяемых в газовых турбинах, обсуждаются Хербертом и Армстронгом [64]. Материалы, предназначенные для работы при высоком давлении водорода (который разъедает среднеуглеродистую сталь при 200° С и 350 ат и при комнатной температуре при 4000 ат), обсуждаются в работе Инглиса и Хобсона [65].

Многие исследования Гульбранса с Хикманном, Андрию и Мак-Милланом [66] относительно систем сплавов, особенно никель-хромовых, уже упомянуты на стр. 71. Прочие испытания сплавов, содержащих железо, никель и хром, методом электронной дифракции проведены Итака, Накаяма и Секигучи [67].

Обзоры пяти исследований по окислению систем сплавов U—Zr, Co—Cr, Ni—Mn, Fe—Ni и хрома можно найти в J. electrochem. Soc. [68]. Работы по установлению связи между сопротивлением окисления сплавов и диаграммами равновесия описаны у Спинеди [69]. Последние статьи по йодидным пленкам принадлежат Вейнингеру [70]. О сульфидных пленках на меди смотри у Удара и Бенарда [71]. О поведении магния в двуокиси углерода см. Бусьона и др. [72].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hauffe, Werkst. u. Korrosion 1951, 2, 131, 221, 243, также «Progress in Metal Physics», Vol. 4, p. 71; C. Wagner and K. E. Zimens, Acta chem. Scand. 1947, 1, 547. O. Kubaschewski and O. von Goldbeck, Z. Metallk. 1948, 39, 158.
2. K. Hauffe and A. L. Vierk, Z. phys. Chem. 1950, 196, 160; K. Hauffe and J. Block, там же, 1950, 196, 438; K. Hauffe, Metall, 1950, 4, 462; E. J. W. Verwey, Bull. Soc. chim. Fr. 1949, p. D93. C. Wagner, J. electrochem. Soc., 1952, 99, 346C, особ. стр. 315C.
3. E. Brauns and A. Rahmel, Werkst. u. Korrosion, 1956, 7, 448.
4. R. A. U. Huddle, lecture at Nuclear Engineering and Science Congress, sponsored by Amer. Inst. min. met. Engrs., 1955.
5. L. Hubrecht and L. de Brouckere, Bull. Soc. chim. Belg. 1951, 60, 311; 1952, 61, 101, 205; E. A. Gulbransen, Corrosion, 1956, 12, 637t. Влияние других элементов в меди описано J. P. Dennison and A. Preece, J. Inst. Met., 1952, 81, 229.
6. A. M. Portevin, E. Pretet and H. Jolivet, J. Iron St. Inst. 1934, 130, 219; ср. L. B. Pfeil, стр. 40 этой книги.
7. H. von Schwarze, Mitt. Forsch. Ver. Stahlwerke. 1932, 2, 263. C. Sykes and J. W. Bampfyde, J. Iron St. Inst. 1934, 130 389, особ. стр. 408.
8. E. R. Backensto, R. C. Drew and C. C. Stapleford, Corrosion 1956, 12, 6t. G. Sorell and W. B. Hoyt, там же, 1956, 12, 213t.
9. H. J. Yearian, E. C. Randell and T. A. Longo, Corrosion 1956, 12, 515t; J. Moreau, C. R. 1953, 236, 85; J. Moreau and J. Benard, там же, 1953, 237, 1417.
10. H. T. Shirley, Priv. Comm., Nov. 29, 1957; O. Edstrom, J. Iron St. Inst. 1957, 185, 450.
11. H. J. Yearian, H. E. Boren, R. E. Warr, W. D. Derbyshire and J. F. Radavich, Corrosion, 1956, 12, 561t; 1957, 13, 597t.
12. A. Preece and G. Lucas, J. Inst. Met. 1952, 81, 219, с дискуссией на стр. 727. C. A. Phalnikar, E. B. Evans and W. M. Baldwin, J. electrochem. Soc., 1956, 103, 429.
13. W. Püngel, Arch. Eisenhüttenw. 1951, 22, 143, особ. стр. 146.
14. K. Sachs, J. Iron St. Inst. 1957, 185, 348; 1957, 187, 93. Ср. R. T. Foley, C. J. Guare and H. R. Schmidt, J. electrochem. Soc., 1957, 104, 413; M. J. Brabers and C. E. Birchenall, Corrosion, 1958, 14, 179t.
15. C. Wagner, J. electrochem. Soc., 1956, 103, 571.
16. W. W. Webb, J. T. Norton and C. Wagner, J. electrochem. Soc., 1956, 103, 112.
17. F. N. Rhines, с W. A. Johnson, W. A. Anderson, A. H. Grobe and B. J. Nelson, Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. Tech. Pub. 1162, 1368, 1439 and 1617 (1940—43).
18. F. Bouillon and M. Jardinier, J. Chim. phys. 1956, p. 817.
19. J. W. Martin and G. C. Smith, J. Inst. Met. 1955, 83, 417; E. Gregory and G. C. Smith, там же, 1956—57, 85, 81.



20. J. E. Stead, J. Iron St. Inst. 1921, 103, 271.
21. E. N. Skinner, «Corrosion Handbook» 1948, p. 1109 (Editor, H. H. Uhlig; publishers Wiley; Chapman & Hall).
22. K. Hauffe and Rahmel, Z. phys. Chem. 1952, 199, 152; A. Dravnieks, Industr. engng. Chem. 1951, 43, 2897. Ср. более поздние результаты R. A. Meussner and C. E. Birchenall, Corrosion, 1957, 13, 677t.
23. F. J. Bruns, Corrosion, 1957, 13, 27t; см. также C. Phillips, ibid. 1957, 13, 37t.
24. A. Dravnieks and C. H. Samans, J. electrochem. Soc., 1958, 185, 183.
25. «The Nimonic Alloys» (Hehry Wigginn & Co).
26. J. Moreau and J. Benard, C. R. 1953, 237, 1417.
27. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, Amer. Soc. Test. Mat. Spec. Tech. Pub. N 171 (1955); J. electrochem. Soc. 1959, 106, 294; E. A. Gulbransen and W. R. Mc Millan, Industr. engng. Chem. 1953, 45, 1734.
28. J. C. Wright, Bull. Inst. Met. 1952, 1, 112; E. H. Bucknall and L. E. Price, Rev. Metallurg. 1948, 45, 129; N. Spooner, J. M. Thomas and L. Thomassen, J. Metals, 1953, 5, 844; L. B. Pfeil, Chem. and Ind. (Lond.) 1955, p. 208, особ. p. 214. H. R. Copson and F. C. Lang, Corrosion 1959, 15, 194t.
29. R. Kieffer and F. Benesovsky, Metallurgia, 1958, 58, 119.
30. E. Honegger, «Das Gusseisen» 1928, p. 25 (Eidg. Materialprüfungsanstalt).
31. C. Benedicks and H. Löfquist, J. Iron St. Inst. 1927, 115, 603. Ср. R. F. Rugan and H. C. H. Carpenter, там же, 1909, 80, 29; 1911, 83, 196.
32. S. R. Billington and B. C. Woodfine, Metallurgia, 1957, 55, 213.
33. D. K. C. MacDonald, Nature, 1956, 177, 23.
34. Дискуссия по плавлению в Trans. Faraday Soc., 1956, 52, 882—885; J. O'M. Bockris and N. E. Richards, Proc. roy. Soc. (A) 1957, 241, 44, особ. стр. 56.
35. H. Braune and O. Kahn, Z. phys. Chem. 1924, 112, 270; C. Tubandt, H. Reinhold and W. Jost, Z. anorg. Chem. 1928—29, 177—253; P. Rahlfs, Z. phys. Chem. (B) 1935—36, 31, 157; C. Wagner, J. Chem. Phys. 1957, 26, 1602; также частное сообщение, oct., 28, 1957.
36. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 1927, 23, 122.
37. L. E. Price and G. J. Thomas, J. Inst. Met. 1938, 63, 21, 29; 1939, 65, 247.
38. K. W. Fröhlich, Z. Metallk. 1936, 28, 368.
39. T. Mills and U. R. Evans, J. Chem. Soc. 1956, p. 2182.
40. W. H. Hatfield, J. Iron. St. Inst. 1927, 115, 483, особ. стр. 486.
41. H. C. Millet and J. W. Cobb, Trans. Instn. gas Engrs. 1935—36, 85, 610; 1936—37, 86, 388; также J. W. Cobb, C. B. Marson and H. T. Angus, J. Soc. chem. Ind. 1927, 16, 61T, 68T.
42. R. Griffiths, J. Iron St. Inst. 1934, 103, 377.
43. D. T. A. Townsend, J. Iron St. Inst. 1939, 139, 553P, A. G. Gaydon and H. G. Wolfhard, «Flames» (Chapman & Hall); G. Porter, Endeavour, Oct. 1957, p. 224, особ. стр. 228.
44. I. Jenkins, «Controlled Atmospheres for Heat Treatment of Metals» 1946 (Chapman & Hall); H. A. Fells, Trans. Instn. Gas Engrs. 1933—34, 83, 598.
45. H. J. Hartley and E. J. Bradbury, J. Inst. Met. 1951—52, 80, 297.
46. W. E. Ruder, Trans. electrochem. Soc., 1916, 29, 515; N. B. Pilling, J. Franklin Inst. 1918, 186—373; C. E. Ranseley, J. Inst. Met. 1939, 65, 147; 1940, 66, 175; E. Mattsson and F. Schückler, там же 1959, 87, 241.
47. W. C. F. Hesseberg and E. C. Mantle, Metal Ind. (Lond.) 1953, 83, 279, 301, 323, 363, 377.
48. H. T. Shirley, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 425.
49. G. W. Rathenau and J. L. Meijering, Metallurgia, 1950, 42, 167; Nature 1950, 165, 240.
50. H. T. Shirley and L. B. Pfeil, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 425.
51. P. Schläpfer, P. Amgwerd and H. Preis, Schweiz Arch. Angew. Wiss. 1949, 15, 291; A. de S. Brasunas and N. J. Grant, Trans. Amer. Soc. Met. 1952, 44, 1117; G. W. Cunningham and A. de S. Brasunas, Corrosion 1956, 12, 389t; W. E. Young and A. E. Hershey, там же 1957, 13, 725t; F. C. Monkman and N. J. Grant, там же 1953, 9, 460; W. R. Foster, M. H. Leipole and T. S. Shevlin, там же 1956, 12, 539t; G. Lucas, M. Weddle and A. Preece, J. Iron St. Inst. 1955, 179, 342; S. H. Frederick and T. F. Eden, Proc. Instn. mech. Engrs. 1954, 168, 125; L. B. Pfeil, Trans. Inst. Marine Engrs., 1954, 66, 169; W. Betteridge, K. Sachs and H. Lewis, J. Inst. Petroleum 1955, 41, 170; E. Fitzner und S. Schwab, Berg—Hüttenmann Monatshefte 1953, 98, N 1, p. 7; G. H. Tandy, J. Appl. Chem. 1956, 6, 68; S. K. Coburn, Corrosion, 1956, 12, 122t; общая дискуссия, J. Iron St. Inst. 1956, 182, 195—199.
52. H. T. Shirley, G. Burns и др., а также возражения A. Preece, J. Iron St. Inst. 1956, 182, 195—199.
53. K. Sachs, Metallurgia 1958, 57, 167.
54. J. E. Srawley, Corrosion 1958, 14, 37t.
55. Corrosion 1958, 14, 369t.
56. H. T. Shirley, J. Iron St. Inst. 1956, 182, 144.

57. L. L. Shreir, Rep. Progress App. Chem. 1955, 40, 149.
58. G. Tammann Z. anorg. Chem., 1920, 111, 78; G. Tammann and W. Köster ibid. 1922, 123, 196; U. R. Evans and L. C. Bannister, Proc. roy. Soc. (A) 1929, 125, 370. L. L. Bircumshaw and M. H. Everdell, J. Chem. Soc., 1942, p. 598.
59. Corros. Prev. Control 1957, 4, April, p. 49, особ. 50 — русская работа.
60. C. Ilschner-Gensch and C. Wagner, J. electrochem., 1958, 105, 198.
61. O. Kubaschewski, J. Inst. Met. 1948—49, 75, 403; 1949, 76, 255; Metall oberfläche 1953, 7, A113; 1954, 8, A33; K. Hauffe, Werkst. u. Korrosion, 1951, 2, 131, 221, 243; Metall, 1950, 4, 462; Metalloberfläche 1954, 8, A97; также (H. J. Engell u. H. Pfeiffer), Z. Elektrochem., 1952, 56, 366, 390; Z. Metallk. 1952, 43, 364.
62. E. W. Colbeck and J. R. Rait, Iron St. Inst. Spec. Rep. 43 (1951) and L. B. Pfeil, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 425; 1955, p. 208.
63. A. H. Sully and E. A. Brandes, J. Inst. Met. 1952—53, 81, 578.
64. D. C. Herbert and D. J. Armstrong, Engineering 1953, 175, 605, and L. B. Pfeil, ibid. 1954, 177, 620.
65. N. P. Inglis, «Materials of Construction in Chemical Industry» (Soc. Chem. Ind.) April 1950, p. 86. J. D. Hobson and C. Sykes, J. Iron St. Inst. 1951, 169, 209; G. A. Nelson, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1951, 73, 205.
66. E. A. Gulbransen, J. W. Hickmann, K. F. Andrew and W. R. McMillan (Rev. Metallurg. 1948, 45, 181, 287; Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. 1949, 180, 534; Industr. engng. Chem. 1953, 45, 1734; J. electrochem. Soc. 1954, 101, 163.
67. I. Iitaka, I. Nakayama and K. Sekiguchi, J. Sci. Res. Inst. (Japan) 1951, 45, 57; A. Preece and G. Lucas, J. Inst. Met. 1952—53, 81, 219; J. P. Dennison and A. Preece, ibid. 1952—53, 81, 229; J. P. Dennison, там же 1953—54, 82, 117.
68. Сводка пяти исследований по окислению сплавов систем U—Zr, Co—Cr, Ni—Mn, Fe—Ni и Cr, J. electrochem. Soc., 1956, 103, 203C.
69. P. Spinedi, Metallurg. ital. 1957, 40, 363.
70. J. L. Weininger, J. electrochem. Soc. 1958, 105, 577; D. M. Smyth and M. Gutler, там же 1959, 106, 107.
71. J. Oudar and J. Benard, Acta Met. 1959, 7, 295.
72. M. L. Boussion, R. Darras and D. Leclercq, Rev. Met. 1959, 56, 61.
-

## ГЛАВА IV

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

## ВВЕДЕНИЕ

Во-первых, необходимо отметить, что электрохимическая коррозия в солевых растворах, в которых присутствует кислород, может относительно быстро разрушать металл даже при обычных температурах, в то время как при простом окислении образуется пленка, препятствующая разрушению металла. Это происходит, потому что электрохимический механизм коррозии, при котором анодные и катодные участки пространственно разделены, обеспечивает превращение металлов в окислы, гидроокиси и основные соли без образования защитной пленки. Необходимо подчеркнуть, что разрушение часто начинается из-за дефектов в поверхностных слоях металла. Возникающие коррозионные поражения очень сильно зависят также и от внешних условий. В обычной жесткой воде на стали, например, образуются часто плотно прилегающие пленки, обладающие частично защитными свойствами. В дистиллированной воде, содержащей кислород, защитные пленки обычно тонки и несовершенны, что часто способствует возникновению язвенной коррозии, как и на цинке.

Большое влияние на развитие коррозионного процесса оказывают следующие факторы:

1. Внутренние напряжения, остающиеся после механической обработки, особенно в поверхностном слое.
2. Общий защитный эффект, заключающийся в том, что коррозия, начавшаяся в одном месте, затрудняет появление коррозии в других местах.
3. Возникновение и развитие местной коррозии.
4. Дифференциальная аэрация, заключающаяся в неравномерном распределении кислорода; как следует из ряда наблюдений, для образования коррозии необходим кислород, но коррозия протекает интенсивнее в тех областях, в которые доставка кислорода затруднена.

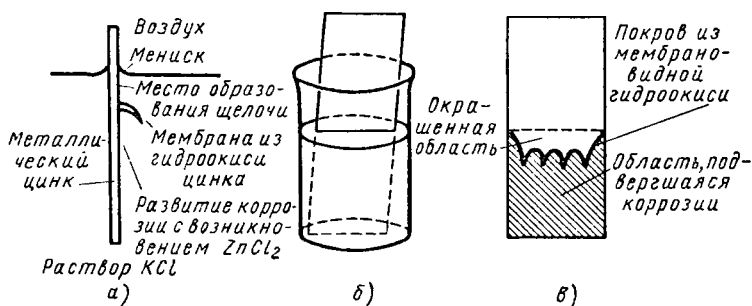
## КОРРОЗИЯ В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД

Отличительные особенности простого окисления и электрохимической коррозии. В главе II было показано, что окисление — это ни что иное как обмен электронов между кислородом и металлом. «Простое окисление», которое происходит при взаимодействии незащищенных участков металла с кислородом, при повышенных температурах приводит к образованию пленок, и обычно разрушение, значительное в начале процесса, уменьшается далее с ростом пленки.

При низких температурах скорость простого окисления со временем становится ничтожной. Она ничтожно мала даже перед тем, когда окисел делается видимым. Однако в водных солевых растворах возможно существование иного электрохимического механизма, при котором кислород забирает

электроны у одной части поверхности, в то время как металл отдает электроны у другой части, и, таким образом, накопление электрического заряда не происходит; во многих солевых растворах пленка не образуется, так что коррозия протекает без задержки. Электрохимическая коррозия имеет значение при низких температурах. При высоких же температурах реализуется процесс, сопровождающийся образованием пленок. Это можно пояснить рядом простых примеров поведения различных металлов, частично или полностью погруженных в электролиты.

**Цинк, частично погруженный в раствор хлористого калия.** Если прямоугольную цинковую пластину частично погрузить в раствор хлористого калия, закрепив ее вертикально (фиг. 16, а) или поместив наклонно в другую мензурку (фиг. 16, б), то нижняя часть вскоре начнет корродировать. Область, в которой коррозия отсутствует, расположена как раз ниже ватерлинии,

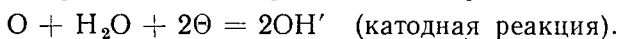


Фиг. 16. Коррозия цинка, частично погруженного в раствор хлористого калия:

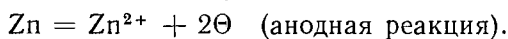
а — пластинка погружена вертикально; б — пластинка помещена наклонно в мензурку; в — вид после удаления образца из раствора.

хотя спустя некоторое время и в этой области металл получает характерную окраску; лучше всего ее наблюдать после того, как образец вынут, промыт и высушен.

Объяснение этого явления простое. Как раз ниже ватерлинии кислород воздуха забирает от металла электроны, которые участвуют в катодной реакции. Последняя протекает по стадиям и приводит к окончательному результату, который наиболее просто можно представить в виде



При катодной реакции от металлов забираются электроны, так что металлы могут переходить в электролит в виде катионов (ион-атомов, потерявших свои электроны). Этот процесс протекает в нижней части образца и реакцию можно записать в следующем виде:



Если катодная и анодная реакции протекают с одной и той же скоростью, то электрического заряда не образуется. Так как основные ионы, присутствующие в растворе,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}'$ , то мы с полным основанием можем ожидать, что анодными и катодными продуктами будут гидроокись калия ( $\text{KOH}$ ) и хлористый цинк ( $\text{ZnCl}_2$ ). Оба продукта хорошо растворимы и над нижней частью образца пленка образовываться не будет, так что коррозия, однажды начавшись, будет протекать почти с постоянной скоростью.

Наличие постоянной скорости хорошо иллюстрируется данными Бормана, представленными на фиг. 17. Легко заметить, что состав цинка мало влияет на скорость коррозии в противоположность случаю коррозии в серной кислоте (см. стр. 287), где малые примеси оказывают заметное действие (подробнее см. [1]).

В местах, где встречаются ионы  $\text{OH}'$  и  $\text{Zn}^{+2}$ , появляются плохо растворимые вещества — гидроокись цинка или основной хлорид.<sup>1</sup> Место, где эти продукты возникают, не является таким, чтобы мешать протеканию коррозионного процесса.

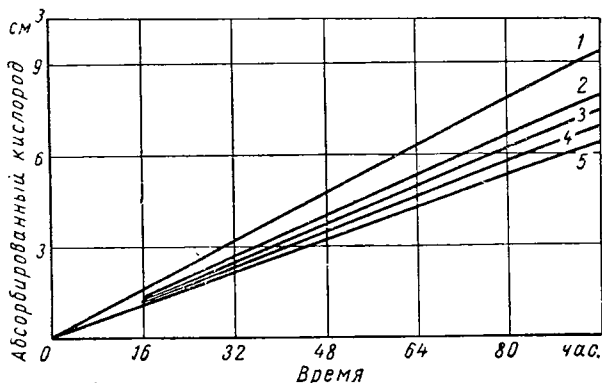
Лишь в области, расположенной как раз ниже ватерлинии, где  $\text{OH}'$  присутствует в избытке, в контакте с металлом образуется пленка (окись или гидроокись), дающая характерную интерференционную окраску.

Возникающая пленка мешает своему собственному росту и не дает возможности металлу сильно разрушаться в этом месте. Ее образование имеет большое значение, так как катодная реакция протекает не только на чистой поверхности металла, но и на окисленной, и это должно влиять на скорость протекания коррозионного процесса. Вероятнее всего, что на окисленной поверхности существует малое число мест, каталитическая активность которых благоприятна для протекания катодного процесса; однако, несмотря на наличие вблизи большого запаса кислорода, коррозия ограничена скоростью доставки кислорода к этим местам.

Многие из этих положений основаны на непосредственном эксперименте. Образование щелочи вблизи ватерлинии и хлористого цинка ниже можно продемонстрировать с помощью химических опытов, а образование гидроокиси цинка (как основной соли) видно непосредственно. Часть этой гидроокиси образуется на расстоянии от металла и оседает на дно сосуда в виде белого вещества. Вблизи же металла она образует пленочную оболочку, которая располагается под прямым углом к металлу и обычно загибается вниз под выступами, где площадь коррозии наибольшая (см. работу [4]).

Так как электроны ассимилируются в катодной зоне (ватерлиния) и освобождаются в анодной зоне (нижняя часть), то должно быть непрерывное движение электронов вверх через металл, что и было качественно подтверждено в работах 1923 г. Одновременно, обязательно должны быть следы движения катионов и анионов в жидкости к катодной и анодной областям соответственно. В 1939 г. Агар, изучая поведение цинка в растворах хлористого и сернокислого натрия и распределение потенциала в жидкости, обнаружил движение ионов и нашел, что ток соответствовал по закону Фарадея коррозионным потерям, которые измерялись гравиметрическим методом. В этой работе, описанной на стр. 781, показано, что электрохимический механизм коррозии, определенный выше, в пределах ошибок опыта, объясняет всю измеряемую коррозию.

В конечном счете в результате электрохимической коррозии из цинка, кислорода и воды образуется гидроокись цинка. Таким образом, коррозия



Фиг. 17. Коррозия цинка и его сплавов в 0,1 н растворе хлористого калия (Боргман и Эванс):

1 — 18% меди; 2 — 0,05% железа; 3 — пелегированный цинк; 4 — 0,22% алюминия; 5 — очень чистый цинк.

<sup>1</sup> При определенных условиях может образоваться основной хлорид или даже окись цинка [см. работу Файткнехта [2], а также диссертации (Берн) его сотрудников Петермана (1945) и Аеби (1946)]. Сдех в своей работе делает предположение, что продукты, образующиеся на цинке в  $\text{KCl}$ , изменяются от  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  до  $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ , причем содержание  $\text{ZnCl}_2$  непрерывно увеличивается с ростом концентрации [3]. В настоящем разделе слово «гидроокись» включает основные соли.

есть одна из форм окисления, но она отличается от простого окисления тем, что кислород потребляется в одном месте (ватерлиния), цинк переходит в электролит в другом (анодная область), а гидроксид цинка появляется в третьем месте. Это и есть то расчленение процесса на три ступени, которое позволяет электрохимической коррозии продолжаться даже при комнатных температурах, в то время когда простое окисление, сопровождающееся образованием защитных пленок, самопроизвольно прекращается.

Коррозионные токи могут переноситься различными способами. Если образец состоит из двух различных металлов, то один может служить анодом, а другой катодом; в этом случае мы имеем дело с гальванической коррозией. Если образец химически и физически однороден, то токи могут возникнуть в связи с изменением состава электролита вблизи различных участков поверхности металла.

В примере, рассмотренном выше, возникающие токи обусловлены благоприятным распределением кислорода в менисковых областях по сравнению с остальной поверхностью металла. Эти токи известны под названием токов дифференциальной аэрации (стр. 121).

Отсутствие затухания процесса электрохимической коррозии обусловлено хорошей растворимостью анодных и катодных продуктов; в случае, если любой из продуктов реакции плохо растворим, коррозия развивается слабо и часто почти полностью отсутствует, что и показано в следующей главе.

**Железо, частично погруженное в раствор хлористого калия.** Отличные результаты получаются, если вместо цинка взять железо. В этом случае гидроксид железа ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), появляющаяся как вторичный продукт коррозии, относительно хорошо растворима и весьма неустойчива. Она легко поглощает кислород.

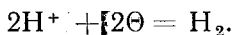
Если проводить эксперимент в широком сосуде, то образующийся осадок будет  $\text{FeO}(\text{OH})$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , хорошо знакомая желто-бурая ржавчина. Если мензурка узкая или содержание кислорода в атмосфере низко, то большей частью твердого продукта коррозии будет черный магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Иногда появляются вещества зеленого цвета, которые могут быть промежуточными продуктами между гидроксидом и основной солью; во всех случаях продукты коррозии содержат как двух-, так и трехвалентное железо. Эти двух- и трехвалентные смеси были изучены Файткнехтом [5].

В большинстве случаев на образцах железа, частично погруженных в раствор, образуются резко очерченные области, покрытые пленкой продуктов коррозии, которые разделяют проржавевшие и некорродировавшие части. Интерференционная окраска наблюдается в области, свободной от коррозии; если вынуть образец и просушить его, то можно увидеть, что окраски ярче на железе, чем на цинке; часто эти цвета, обусловленные интерференцией света в пленках, ярче, чем у железа, подвергнутого нагреванию на воздухе.

Количественные закономерности электрохимического механизма коррозии для случая железа были установлены Хором в 1932 г. Его метод отличался от метода Агара, использованного им позже для цинка. Измерения падений потенциала вдоль поверхности образцов позволили определить величины электроток; было найдено, что, как и в случае цинка, их сила эквивалентна скорости протекания коррозии. Подробно см. стр. 782 или оригинальную работу [6].

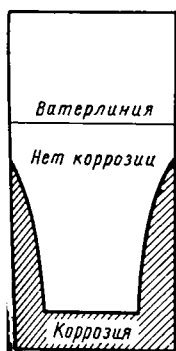
Хор установил, что даже на образце стали, имеющем значительное число участков невосприимчивых к коррозии, катодная реакция протекает в основном в зоне металла, где имеется более свободный доступ кислорода, необходимый для протекания катодной реакции. Оказалось, что скорость коррозионного процесса контролируется катодной реакцией. Боргман обнаружил, что скорость коррозии намного увеличивается, если вместо воздушной атмосферы взять кислородную.

Наоборот, если кислород отсутствует, в особенности в газовой фазе, то скорость коррозии очень мала. Единственно возможной катодной реакцией в этом случае является разряд ионов водорода и образование молекулярного водорода по схеме

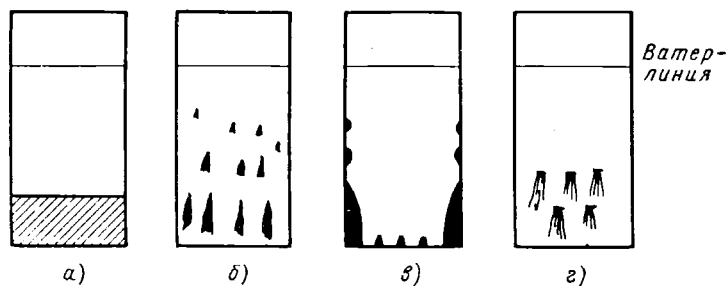


Эта реакция протекает в нейтральных растворах медленно (в кислых растворах, где концентрация ионов водорода велика, реакция может идти быстро). В отличие от коррозии в присутствии кислорода, коррозия в солевых растворах, в газовой фазе которых содержится азот или водород, развивается вблизи ватерлинии [7].

**Факторы, определяющие развитие коррозионных язв на железе и цинке.** Распределение участков, подвергающихся и не подвергающихся коррозии, для различных образцов цинка и железа бывает различным и зависит от состояния поверхности. Физическое состояние металла является более важным фактором, чем его химический состав. На отшлифованном электро-



Фиг. 18. «Идеальное распределение» коррозии на стали (наблюдается лишь в исключительных условиях).



Фиг. 19. Распределение коррозии на цинке в растворе серно-кислого калия:

а — зональная коррозия; б — точечная коррозия; в — точечная коррозия по краям; г — линейная коррозия.

литическом железе образуются такие же коррозионные язвы, как и на отшлифованной стали: коррозия охватывает области, ограничивающиеся прямыми или дугой, которые возникают из ограниченного числа изолированных точек. Однако положение меняется при изменении первоначальной обработки. На опескоструенной стали возникает систематизированный ряд маленьких точек ржавчины; образуется оболочка, отделяющая область сильной коррозии, расположенной под ней, от области слабой коррозии, расположенной над ней. Число точек коррозии на единицу площади на участках выше оболочки, грубо говоря, такое же, как и в области ниже оболочки; но язвы ржавчины над оболочкой микроскопичны по размерам, в то время как язвы, расположенные ниже оболочки, так велики, что образуют почти непрерывный поверхностный слой ржавчины.

На шлифованной стали распределение коррозии оказывается иным. Гатфильд нашел, что если образец высококачественной стали, специально приготовленной для исследования, отшлифовать и выдержать в сухом воздухе перед его частичным погружением в 0,5 н раствор хлористого калия, то коррозия появляется лишь вдоль краев. Такое распределение коррозии было названо идеальным (фиг. 18). На обычной стали такое распределение, однако, обычно не встречается. Даже на этой, специально приготовленной стали оно наблюдается лишь в достаточно концентрированных растворах солей.

Как на железе, так и на цинке коррозия, ограниченная областями, располагающимися вдоль краев углов, встречается редко. Интересно наблюдать за поведением пластинки прокатного цинка, помещенной в раствор хлорида

или сульфата. Раннее исследование указало на существование четырех «коррозионных структур» (фиг. 19):

1. Коррозия, охватывающая одну область, ограниченную прямой горизонтальной линией [1].

2. Точечная коррозия, зарождающаяся в отдельных точках и распространяющаяся дальше в форме полосок (у прокатанного цинка обычно одна сторона светлее другой, коррозионные точки быстрее развиваются на светлой стороне).

3. Точечная коррозия у краев распространяется от отдельных точек, расположенных у краев образца. Начальные точки коррозии у краев образца расположены более тесно, чем точки, зарождающиеся в середине образца.

4. Линейная коррозия, распространяющаяся вдоль коротких линий (очевидно, следов царапин). Царапины на образцах обычно видны, но, как оказалось, лишь некоторые из этих видимых царапин способны дать начало линейной коррозии. Царапины, которые в большом количестве имеются на поверхности, служат местом, где зарождается коррозия, но поток спускается не со всей линии царапины, а только от изолированных точек, расположенных на ней [8].

В этих и других экспериментах было замечено, что серноокислые растворы дают более плотно прилегающие продукты коррозии, чем хлористые.

На прокатанном цинке, помещенном в раствор хлористого калия, коррозия, начавшись в отдельных точках, охватила широкую область, ограниченную дугой; менее широкой была область коррозии на цинке, погруженном в раствор серноокислого калия, и совсем узкой на цинке, помещенном в раствор серноокислого магния. Для изучения мест зарождения коррозии на цинке удобно в качестве раствора брать серноокислый калий, так как в этом случае области коррозии хорошо видны даже после промывки и очистки образца, в то время как продукты коррозии, образующиеся в растворах хлоридов, прилегают неплотно и теряются. Различие во влиянии ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ , очевидно, обусловлено большей флуктуацией двухвалентного иона  $\text{SO}_4^{2-}$  по сравнению с одновалентным ионом  $\text{Cl}^-$ .

Эксперименты по титрованию раствора соли цинка щелочью показали, что количество щелочи, необходимое для образования определенного осадка, было меньше для случая, когда основным анионом был  $\text{SO}_4^{2-}$ , а не  $\text{Cl}^-$ . Так, если пластину металлического цинка поместить в серноокислый раствор с низкой концентрацией кислорода, то небольшое количество щелочи, возникающей за счет катодной реакции, протекающей над чистой частью образца, будет осаждать часть ионов цинка, появляющихся в особых местах и находящихся в контакте с металлом, давая плотно прилегающее белое вещество. Однако характер продукта коррозии определяется поверхностными условиями: на необработанном металле продукты коррозии получаются более разбросанными, чем на металле отшлифованном.

Поведение очень хорошо отшлифованного цинка в хлористом растворе аналогично поведению плохо отшлифованного цинка в серноокислом растворе [9].

В растворах хлоридов коррозия, зародившись в какой-либо точке, обычно распространяется вниз и в сторону, образуя области, очерченные дугой (фиг. 20, а). Хотя коррозия из каждой отдельно взятой точки распространяется книзу, можно сказать, что с течением времени коррозия в целом распространяется вверх, так как точки, в которых зарождается коррозия, становятся в верхних областях активными лишь спустя значительный период времени. Вероятно, это медленное распространение коррозии — результат все возрастающего истощения начального запаса кислорода в различных уровнях жидкости; в конце концов, создается такое положение, при котором катодная реакция протекает лишь у мениска, где возможна доставка кисло-

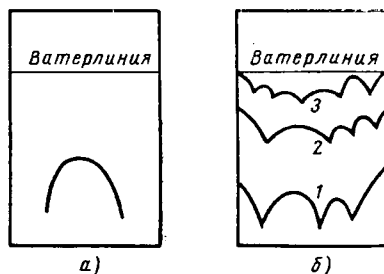


рода из воздуха. Если области, ограниченные дугами, соединяются друг с другом в нижней части, образуя одну большую коррозионную область, то верхний их край является линией раздела областей, где щелочь и соли металлов соответственно присутствуют в избытке. Вдоль этой зубчатой линии раздела растут мембрановидные оболочки белой гидроокиси цинка или желтой ржавчины, расположенные перпендикулярно к металлу. Иногда медленное образование покрова на первой стадии внизу сопровождается далее образованием второго покрова, а затем и третьего на более высоких уровнях; образование многочисленных покровов иллюстрируется на фиг. 20, б [10].

Верхние покровы касаются часто ватерлинии двумя крайними точками, а иногда в одной или больше точках в центре. Здесь имеется элемент случайности, так как ясно, что точки, в которых первоначально зарождается коррозия, могут быть или близко расположены к ватерлинии или далеко отстоять от нее. Если дуга, ограничивающая площадь, занятую коррозией, касается ватерлинии, то коррозия в вершине дуги должна быстро развиваться благодаря близости источника кислорода, необходимого для протекания катодной реакции.<sup>1</sup>

Защитная зона у ватерлинии сохраняет даже спустя много недель, если воздух (или кислород) над жидкостью не содержит паров кислоты и приняты меры предосторожности против испарения электролита. Когда присутствуют углекислый или сернистый газ, которые разрушают щелочь, образованную на катоде, то коррозия может распространиться до ватерлинии во всех точках. Если происходит испарение, то, казалось бы, коррозия должна распространяться в направлении ватерлинии, однако, в действительности, ватерлиния смещается к областям, охваченным коррозией.

**Железо, частично погруженное в раствор солей магния или кальция.** Железо, помещенное в раствор сернокислого магния, содержащий кислород, начинает корродировать в большинстве случаев таким же образом, как и в растворах солей калия или натрия. Однако вскоре выявляются определенные различия, обусловленные тем, что гидроокись магния недостаточно хорошо растворима. На внешней стороне дугообразных площадок коррозии катодная реакция быстро способствует осаждению твердой гидроокиси магния, которая затрудняет доступ кислорода к покрытым участкам и этим самым способствует развитию анодной реакции. Белая гидроокись магния взаимодействует затем с образующимся в результате анодной реакции сульфатом железа, давая сначала соединение светлозеленого цвета (очевидно, подобное уже рассмотренным ранее соединениям двух-, трехвалентного железа с учетом того, что часть двухвалентных ионов железа заменена магнием), позже благодаря абсорбции кислорода образуется светлая плотно прилегающая к поверхности ржавчина, содержащая магний. На этой стадии гидроокись магния, которая со временем осаждается на более высоком уровне образца, в свою очередь способствует началу анодной реакции, так что, в конечном счете, коррозия будет распространяться почти до ватерлинии. На конечном этапе узкий участок внутри менисковой зоны покрывается белым соединением магния (вероятно, гидроокись или основание карбоната), в то



Фиг. 20. Коррозионные структуры, возникающие на металлах:

а — участки коррозии, ограниченные дугой; б — многочисленные покровы (1, 2, 3), образующиеся в результате продвижения коррозии вверх.

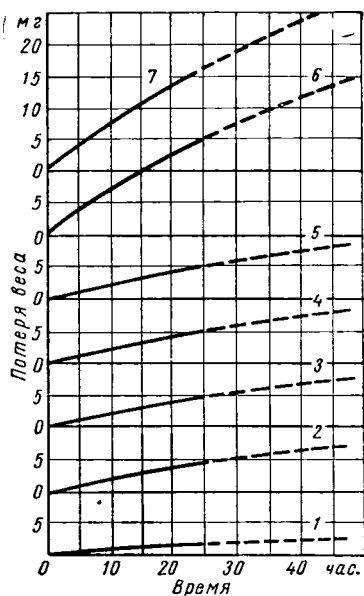
<sup>1</sup> В зоне, куда кислород может легко доставляться, «вероятность» появления коррозии меньше, чем в областях, куда доставка кислорода затруднена. Интенсивность коррозии, однако, больше в присутствии кислорода. Аналогия со статистическими экспериментами, проведенными с каплями в атмосферах с различным содержанием азота и кислорода, очевидна (стр. 132).

время как остальная область может быть покрыта плотно прилегающей светлой ржавчиной, отличающейся от обычной темной ржавчины слабыми защитными свойствами. Найдено, что скорость коррозии в данном случае мала, много меньше чем скорость коррозии в растворе сернокислого калия, и обычно меньше скорости коррозии в дистиллированной воде. Это происходит потому, что гидроокись магния затрудняет доступ кислорода в места, благоприятные для протекания катодной реакции. Но какой бы не была коррозия, она распространяется довольно быстро даже на ранних стадиях [11].

Таким образом, при низких температурах соли магния в некоторых случаях можно рассматривать как ингибиторы коррозии. Однако для котловой воды соли магния опасны; образующаяся при гидролизе солей магния кислота может вызывать сильную коррозию. Особенно нежелательной составляющей котловой воды является хлористый магний, так как образующаяся при гидролизе соляная кислота легко испаряется и может поражать относительно сухие участки системы. Более того, сведения, получаемые с производства, показывают, что емкости, содержащие холодный раствор солей магния, очень сильно подвергаются коррозии. Это происходит, вероятно, потому, что испарения кислотного характера в воздухе препятствуют образованию белого налета, который обычно мешает протеканию катодной реакции.

На фиг. 21 приведены кривые, которые показывают, что частично погруженная сталь корродирует в сернокислом магнии медленнее, чем в сернокислом калии, где продукты катодной реакции легко растворяются. Скорость коррозии в хлористом калии практически та же, что и в сернокислом калии, а отдельные сорта стали, которые были исследованы в 1927 г., корродировали не быстрее, чем чистое электролитическое железо (более поздние работы показали, однако, что некоторые сорта стали корродировали быстрее других). Цинк, безусловно, корродирует быстрее стали [12].

Обычная вода, содержащая бикарбонат кальция и кислород, также образует плотно прилегающую к металлу ржавчину, что обусловлено наличием в воде угольной кислоты в количестве, достаточном для того, чтобы в растворе находился карбонат кальция. В такой воде небольшое повышение величины рН, которое наблюдается при катодной реакции, достаточно для осаждения плотно прилегающего карбоната кальция, который затем взаимодействует с образующимися на аноде продуктами двухвалентного железа и кислородом, давая светлый хорошо пристающий к металлу осадок, содержащий кальций и железо. В конце концов, только узкая менисковая область шириной немного более 1 мм остается покрытой белым карбонатом кальция. В этом случае скорость коррозии может быть много меньше, чем в растворе соли натрия, и, будучи распределена по поверхности более равномерно, она относительно безвредна. Одно время предполагали, что эти продукты коррозии являются смесью, однако исследования Хассе указывают на наличие двойной карбонатной соли железа и кальция [13].



Фиг. 21. Кривые зависимости коррозии от времени (температура 25° С):

- 1 — цинк в KCl; 2 — цинк в  $K_2SO_4$ ;  
3 — сталь в KCl; 4 — сталь в  $K_2SO_4$ ;  
5 — электролитическое железо в KCl;  
6 — электролитическое железо в  $K_2SO_4$ ; 7 — сталь в  $MgSO_4$ .

Присутствие бикарбоната кальция в жесткой воде часто обуславливает то, что сталь в ней корродирует медленнее, чем в воде средней мягкости. Однако большая скорость коррозии в мягкой воде обусловлена также и тем обстоятельством, что мягкая вода часто носит кислый характер. Присутствие кальция и магния в морской воде является одной из причин, благодаря которой морская вода вызывает меньшую коррозию, чем растворы хлористого натрия соответствующей концентрации (см. стр. 156).

Многие естественные воды содержат как кальций, так и магний. В жесткой свежей воде из известнякового источника содержание кальция превышает содержание магния, в то время как в морской воде больше магния, чем кальция. Не всегда с определенностью можно утверждать, что в продуктах коррозии в подобных случаях присутствует карбонат кальция или гидроокись магния, которые замедляют катодную реакцию. Исследования, направленные на решение этого вопроса для различных типов воды, были бы очень полезны (см. также стр. 156).

**Цинк и железо, полностью погруженные в раствор хлористого калия.** Точные измерения на образцах, полностью погруженных в растворы, проводились в Теддингтоне Бенгоу сначала со Стюартом, а позднее с Вормвеллом [14].

В качестве образца обычно использовали обработанный цинк, поддерживаемый в горизонтальном положении в трех точках. В противоположность исследованиям в Кембридже, где в качестве критерия коррозии бралась потеря веса, в работах Бенгоу о скорости коррозии судили по количеству кислорода, поглощенного из газового пространства над жидкостью, которое измерялось с помощью газовой бюретки.

Этот метод описан на стр. 724.

Найдено, что скорости коррозии определяются скоростью доставки кислорода к металлической поверхности. Была проведена серия очень интересных экспериментов по изучению действия глубины погружения.

При малой глубине погружения образцов скорость коррозии падала с увеличением глубины, что объясняется, очевидно, тем, что доставка кислорода в этом случае вниз через верхние слои происходила посредством диффузии. Скорость же доставки кислорода зависит от толщины слоя, через который кислород должен диффундировать. Однако при глубине 1,5 см скорость коррозии переставала зависеть от дальнейшего увеличения глубины погружения, так как доставка кислорода в эти слои осуществлялась конвекционным путем. Природа источников конвекционных токов была темой дискуссии двадцать лет назад. Вероятно, в данном случае существенны не один, а ряд факторов. Кембриджские исследования показали, что выпадение продуктов коррозии по краям образцов должно содействовать конвекции, так как для случая, когда аппаратура была сконструирована таким образом, чтобы препятствовать выпадению продуктов коррозии по краям, были получены отличные результаты [15].

Важным результатом работы Бенгоу было установление того факта, что для общей коррозии гораздо большую роль играют площадь сечения экспериментального сосуда, чем площадь образца. Известно, что в спокойных условиях молекулы газа с трудом переходят из газообразной фазы в жидкую<sup>1</sup>. При удвоении площади поверхности жидкости мы можем удвоить скорость прохождения кислорода через поверхность жидкости и таким образом сильно увеличить скорость доставки кислорода к поверхности металлического образца, полностью погруженного в раствор.

<sup>1</sup> Измерения Даунинга и Трудсдейла [16] показывают быстрое увеличение содержания кислорода в растворе, если поверхность воды неспокойная. Растворимость кислорода в чистой и морской воде была темой дискуссии между Джеймсоном и Робертсоном [17]. Было найдено, что скорость коррозии стали в буферном растворе соли с концентрацией кислорода свыше 2 мг/л сильно увеличивается при взбалтывании раствора.

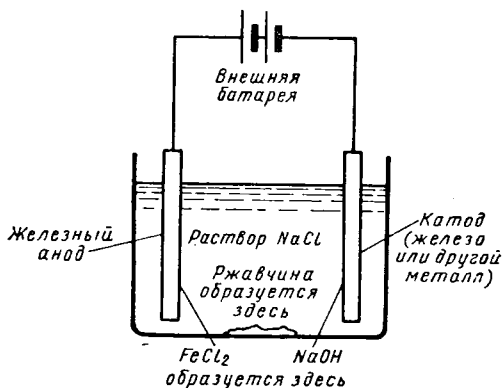
Было установлено, что для увеличения скорости коррозии выгоднее брать кислород, а не воздух, повышение давления кислорода еще больше увеличивает скорость коррозии (при этом необходимо обеспечить помещение образца в электролит, до того как давление начинают повышать). Если же сухой образец подвергнуть действию кислорода при высоком давлении, до помещения его в электролит, то очень высокие давления способствуют снижению скорости коррозии [18].

Места зарождения коррозии распределены спорадически и часто слишком многочисленны для того, чтобы их можно было сосчитать; они располагаются главным образом по краям и на заусеницах или в местах, где образец поконты на стеклянных подставках (это происходит, вероятно, потому, что в эти точки доступ кислорода затруднен, что способствует развитию здесь анодных процессов). Коррозия, зарождающаяся как местная, распространяется дальше; в более концентрированных растворах она поражает в конце концов всю поверхность. Это послужило поводом к тому, что в одно время существовало предположение, что коррозия не является электрохимическим процессом, так как анодная реакция, захватывая всю поверхность, не оставляет места для протекания катодных процессов. Позднее Нордхоф, используя особый электрод (стр. 784), нашел, что анодная область все время перемещалась по горизонтальной поверхности полностью погруженного в раствор цинкового образца, так что через большой промежуток времени каждое место на поверхности образца оказывалось рано или поздно пораженным коррозией. Однако в каждый определенный момент времени одна часть поверхности была анодом, а другая часть — катодом. На ранней стадии, когда только часть образца поражена коррозией, электрический прибор всегда показывает, что анодом является именно пораженная область. Общая коррозия, вычисленная по данным электрических измерений, находится в полном соответствии с результатами, полученными весовым методом в непосредственных опытах. Так снова было подтверждено существование электрохимического механизма коррозии. Сам факт смещения анодной области не был удивительным, так как вся горизонтальная поверхность образца (за исключением краев) находится в одинаковых условиях для доставки кислорода и анодная реакция должна протекать беспорядочно на тех участках, где атомы более реакционно способны. Когда использованы наиболее активные участки, коррозия продвигается повсюду [19]. Тот факт, что общая коррозия в условиях полного погружения контролируется скоростью доставки кислорода, тоже рассматривался как доказательство неэлектрохимического механизма коррозии. Однако этот аргумент довольно сомнителен, так как в случае, когда доставка кислорода ограничена, сила тока, обусловленная восстановлением кислорода на катоде, будет определяться скоростью, с которой кислород может диффундировать к катодным участкам. По этому вопросу были обширные дискуссии (см. например, литературу [20]).

**Ускорение процесса коррозии при контакте со вторым металлом.** Скорость коррозии железа, частично погруженного в раствор хлористого натрия, в основном определяется скоростью, с которой происходит процесс ассимиляции кислорода у ватерлинии. Если железная пластина имеет электрический контакт с медной пластинкой, также погруженной в раствор, то запас кислорода у ватерлинии медной пластинки уменьшается, и железо, являющееся анодом элемента  $\text{Fe}/\text{NaCl}/\text{Cu}$ , корродирует, так что процесс коррозии ускоряется (медь защищается катодно). Продукты анодной и катодной реакций ( $\text{FeCl}_2$  и  $\text{NaOH}$ ) взаимодействуют между собой, образуя ржавчину или магнетит. Образование продуктов коррозии происходит благодаря особому характеру доставки кислорода на расстояние от обоих металлов, так что подавления коррозии продуктами не имеет места. Ускорение процесса коррозии под действием второго металла, которое может быть значительным, когда велика площадь катода по сравнению с анодом, рассматривается в главе VI.

**Ускорение коррозии под действием внешней электродвижущей силы (э. д. с.).** Еще большее ускорение процесса коррозии можно получить под действием э. д. с. от внешнего источника, как это показано на фиг. 22; катод может быть как из того же металла, что и анод (в нашем случае железо), так и из отличного от анода металла. Если весь ток целиком обусловлен анодной реакцией, то скорость коррозии, которую можно определить по закону Фарадея, может быть очень велика; однако часто при больших плотностях тока металл становится пассивным. Этот вопрос рассматривается в главе VII.

Коррозия, возникающая под действием внешней э. д. с., может быть использована в лабораторных экспериментах для многих целей. Ее можно использовать для определения положения чувствительных к коррозии мест, которыми являются точки зарождения коррозии (стр. 103), здесь ток будет существовать в течение короткого промежутка времени, когда распространение коррозии по всей поверхности еще не началось. Другое применение состоит в снятии пленок с металлической пластинки на стеклянную или пластмассовую основу. Способ заключается в приклеивании металлической пластинки к стеклу или пластмассе и последующем анодном растворении металла, так что окисная пленка остается на основе (реплике). О предосторожностях, которые необходимо при этом принять во избежание вторичных эффектов, указано на стр. 716. Во всех этих случаях любой избыток щелочи, образующейся на катоде, может быть причиной разрушения анода. Риск разрушения анода можно уменьшить введением диафрагмы, но лучше применять электролит, в котором катодным продуктом не является щелочь. Если к раствору хлористого натрия, обычно используемого в такой работе, добавить сернистый оксид, то главным катодным продуктом будет металлический цинк, и даже если образуется некоторое количество щелочи, то оно будет израсходовано в процессе осаждения гидроксида цинка. Смесь хлористого натрия и сернистого оксида, которую приняли для исследований в Кембридже (стр. 716), используется и для других целей.



Фиг. 22. Ускорение процесса коррозии под влиянием внешней э. д. с.

## КОРРОЗИЯ В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ КИСЛОРОД

**Вступление.** Можно было ожидать, что дистиллированная вода будет вызывать меньшую коррозию, чем раствор соли; могло бы даже показаться, что когда вода насытится окисью или гидроокисью, то коррозия прекратится вообще, так как анодная реакция будет способствовать образованию защитной пленки. Однако при этих низких растворимостях становится важным процесс образования частиц. Когда горячий раствор хлористого натрия концентрируется методом испарения и в дальнейшем охлаждается до температуры образования пересыщенного раствора, имеется большая вероятность того, что достаточное число ионов калия и хлора будет взаимодействовать между собой, образуя устойчивые частицы. В большом объеме жидкости такие частицы где-нибудь обязательно появятся и на них будет кристаллизоваться твердое вещество, до тех пор пока не наступит равновесие. Однако в насыщенном или даже в перенасыщенном растворе окиси или гидроокиси металла концентрация очень низка, так что ионы, как правило, удалены друг от друга;

их соединение в количестве, достаточном для образования устойчивой частицы — относительно редкий случай. Если металл помещен в воду, насыщенную его окисью или гидроокисью, то при любой их растворимости пленка образуется медленно и должно пройти много времени, пока она покроет всю поверхность. Когда значительная часть поверхности защищена и свободным от пленки остается лишь маленький участок, имеется риск образования питтинга, поскольку восстановление кислорода на защищенной части образца (катоде) будет способствовать тому, что ионы металла будут проникать в воду с анодных участков. Это поражение, сконцентрированное на малой площади, может быть очень интенсивным. Если малая часть поверхности защищена от поступления кислорода, то участки, находящиеся в этой области, очевидно, будут долгое время оставаться свободными от пленки и подвержены питтинговой коррозии. Куски пленки с некоторой другой части образца, перенесенные на эту поверхность, будут затруднять лишь доступ кислорода, недостаток которого и способствует образованию язв коррозии.

**Цинк.** В растворе хлористого калия коррозия на цинке сначала появляется как местная, но потом быстро распространяется по всей поверхности металла. На стр. 111 указано, что распространение коррозии происходит в связи с разрушением окисной пленки хлористым цинком, который является анодным продуктом. В дистиллированной воде подобное разрушение невозможно и коррозия останется местной или прекратится. В неподвижных условиях коррозия остается локализованной и образует глубокие язвы, способствующие быстрой перфорации тонкой пластинки. Это явление обусловлено не примесями в воде или металле. Девис нашел, что даже очень тщательно очищенная вода способствует образованию язв на цинке. В этой воде язвы были глубже, чем в воде более низкого качества. Более того, на цинке различной чистоты возникали коррозионные язвы. Вокруг язв одинакового характера глубины образовывались твердые продукты коррозии, а сами язвы были не полностью заполнены белыми продуктами. Были найдены как окиси, так и гидроокиси. Цинк находился в электролите в коллоидальном состоянии. Эксперименты по электрофорезу обнаружили отрицательный заряд у коллоидных частиц [21].

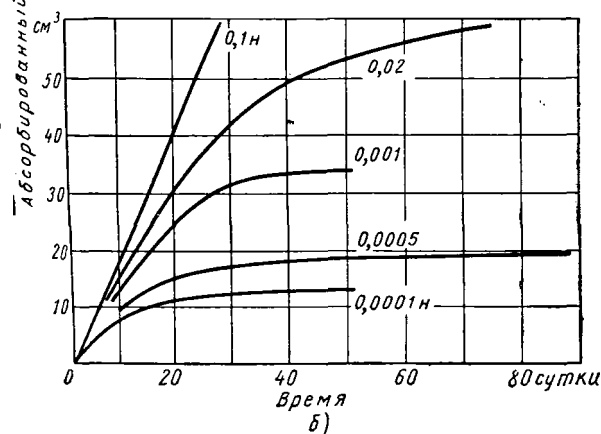
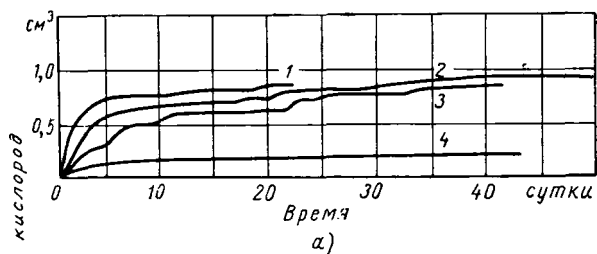
Очевидно, что защитные пленки непрерывно образуются на поверхности цинка в дистиллированной воде, но для завершения процесса их образования требуется определенное время, в течение которого они имеют тенденцию и к разрушению. Кривые поглощения кислорода, полученные Бенгоу для случая коррозии цинка, полностью погруженного в дистиллированную воду или в разбавленный раствор хлористого калия, являются асимптотами и указывают на постепенное затухание коррозии в противоположность прямая коррозия—время, получающимся в относительно концентрированных растворах хлористого калия или натрия. С увеличением концентрации наблюдается постепенный переход от асимптотического типа кривых к прямолинейному<sup>1</sup> (фиг. 23).

Однако на незакаленных образцах, помещенных в дистиллированную воду, процесс коррозии после временного прекращения вновь возобновляется, напоминая своим характером окисление меди или алюминия (стр. 52). Это, вероятно, происходит из-за периодического разрушения пленок. Другие любопытные наблюдения были сделаны Бенгоу [22] в его ранней работе с Хадсоном. Ими была обнаружена тенденция коррозионных язв, расположенных на вертикальной поверхности цинка в дистиллированной воде, к самогруппированию по приблизительно вертикальным линиям (фиг. 24).

<sup>1</sup> Кривые Бенгоу для случая коррозии цинка в 0,0001 *N* NaCl подчиняются тому же самому асимптотическому уравнению, как и для случая роста пленок в сухих условиях.

Девис (см. выше) подтвердил наличие вертикального расположения язв на различных сортах цинка и нашел, что это расположение не зависит от направления прокатки или шлифовки. Он приписал это явление действию твердых продуктов коррозии, возникающих в пораженных местах. Эти продукты коррозии под действием силы тяжести опускаются все ниже и ниже по вертикали, затрудняя доступ кислорода. Если на образце, расположенном вертикально, и имеются участки, к которым доступ кислорода несколько затруднен (нижние), коррозия в них не начинается из-за недостаточ-

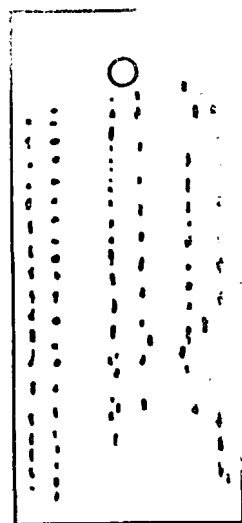
ной чувствительности к недостатку кислорода. Однако при опускании продуктов коррозии, затрудняющих еще в большей степени доступ кислорода, эти уча-



Фиг. 23. Коррозия цинка:

а — в дистиллированной воде после различной обработки;  
б — в растворе хлористого калия (закаленные образцы) (Бенгоу, Стюарт и Ли):

1 — шлифованный образец в проводящей воде ( $0,058 \cdot 10^{-6}$  мом);  
2 — образец, обработанный резцом в лабораторной дистиллированной воде ( $2,76 \cdot 10^{-6}$  мом); 3 — шлифованный образец в проводящей воде ( $0,07 \cdot 10^{-6}$  мом); 4 — среднезакаленные образцы в проводящей воде ( $0,049 \cdot 10^{-6}$  мом).

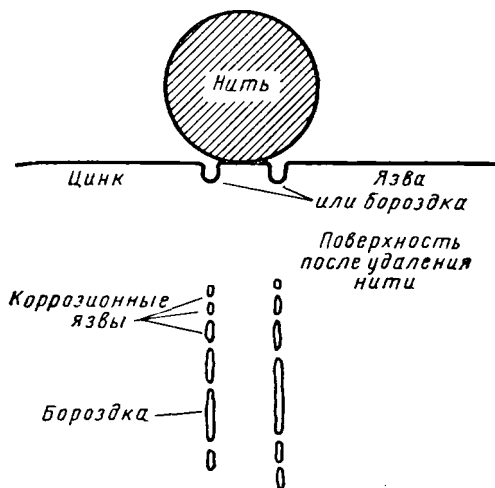


Фиг. 24. Вертикальное расположение коррозионных язв на цинке, подвергнутом действию дистиллированной воды (Бенгоу и Хадсон).

стки уже становятся чувствительными к коррозии и образование язв происходит легко. Таким образом можно объяснить вертикальное расположение язв. Девис получил линии точек коррозии, расположенные близко друг к другу, с помощью плитеновой нити, натянутой на поверхности образца, погруженного в дистиллированную воду. Дополнительные защитные барьеры, образованные у двух щелей на каждой стороне нити (фиг. 25), дают две линии язв или канавки, расположенные более тесно, чем язвы, развивающиеся в точках, спорадически распределенных на остальной части поверхности.

Если есть возможность улучшить доступ кислорода по всей поверхности, то питтинга можно избежать. Девис (фиг. 26) использовал в качестве образца цинковый диск, скользящий по вертикальному изогнутому стержню, не позволяющему образцу соскользнуть с него. Стержень связан с валом мотора,

приводящим его в движение. Этот вид аппаратуры известен под названием «эксцентричный шпиндельный аппарат». Реакционный сосуд заполняется дистиллированной водой непосредственно из кварцевого дистиллятора. Воздушное пространство сосуда заполняется азотом или кислородом, по выбору. Когда начинается вращение, диск поднимается по стержню. Благодаря свободному перемещению доступ кислорода к точкам контакта заметно не затруднен, так как точки контакта меняются непрерывно. В экспериментах с дистиллированной водой, содержащей кислород, не было обнаружено питтинга и видимого изменения поверхности цинка. Вода, которая оставалась чистой, содержала следы цинка в концентрации  $10^{-5}$  г-ион/л, что находится в соответствии с растворимостью окиси цинка или  $\alpha$ -гидроокиси. Раствор оказался перенасыщенным по отношению к «устойчивой»  $\epsilon$ -гидроокиси. Вероятно, что в этих условиях вращения образование пленки происходит по механизму, отличному от механизма,

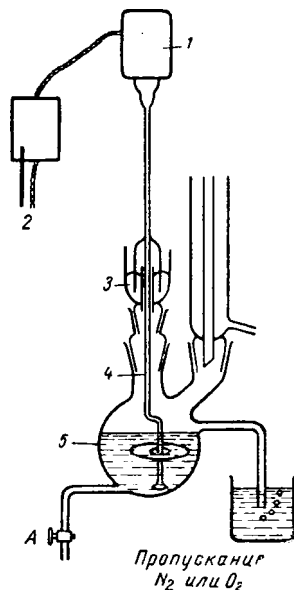
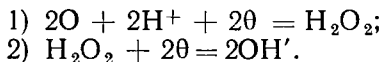


Фиг. 25. Две линии язв коррозии, возникающие на цинке в дистиллированной воде при контакте с полиеновой нитью (Девис и Эванс).

действующего при сухом окислении. Однако если часть поверхности защищена (безразлично, полиеновой нитью или продуктами коррозии), то эта часть становится анодной по отношению к остальной катодной части, на которой идет процесс восстановления кислорода, сопровождающийся ассимиляцией электронов.<sup>1</sup>

Восстановление кислорода в дистиллированной воде (и, вероятно, в водных растворах) происходит, по меньшей мере, в две стадии: первая ведет к образованию перекиси водорода, которая затем восстанавливается до гидроокиси. Перекись водорода была обнаружена среди продуктов коррозии цинка, алюминия и других металлов [23].

Возможно, что эти две стадии сами еще подразделяются на промежуточные этапы, однако мы можем ограничиться написанием этих двух стадий процесса:



Фиг. 26. Схема шпиндельного аппарата, использованного для изучения коррозии цинка в дистиллированной воде (масштаб не соблюден):

1 — электромотор; 2 — стабилизатор напряжения; 3 — ртутный затвор; 4 — стеклянный стержень; 5 — стекло пирекс.

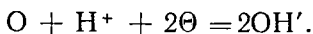
<sup>1</sup> Ранее уже задавался вопрос, как дистиллированная вода с ее слабой проводимостью может быть проводником токов дифференциальной аэрации. Эксперименты же Девиса непосредственно продемонстрировали возникновение этих токов в дистиллированной воде.



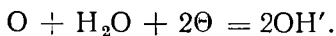
К этому можно добавить



или



Потеря  $H^+$  и возникновение  $OH'$  эквивалентны возникновению  $2OH'$ . Так как  $H_2O$  содержит  $H^+$  и  $OH'$  в избытке, то для практических целей можно использовать выражение



**Железо.** Эксцентрический шпиндельный аппарат был использован в работе, проведенной в Кембридже и посвященной изучению поведения железа в дистиллированной воде. Электролитически чистое железо, вращающееся в дистиллированной воде, часто оставалось светлым, хотя на некоторых образцах и появлялось некоторое количество маленьких точек коррозии. Образцы, частично погруженные в ту же воду, в неподвижных условиях подверглись сильной коррозии. Вероятно, относительно растворимая гидроксид двухвалентного железа образовывалась на части металла, которая была глубже погружена в воду, в то время как вблизи ватерлинии она превращалась в менее растворимую ржавчину; продукты коррозии, образованные на расстоянии от пораженных точек, не защищали их от дальнейшего разрушения. Незащитный характер обычной ржавчины можно приписать тому факту, что железо имеет два вида соединений, причем низший окисел растворим лучше высшего.

Стальные диски, помещенные в дистиллированную воду в эксцентричном шпиндельном аппарате, заполненном кислородом, покрывались плотно прилегающими продуктами коррозии, в то время как жидкость оставалась чистой; вероятно, что несмотря на то, что с помощью вращения образца удалось избежать дифференциальной аэрации, для стали все же могли иметь место другие источники коррозионных токов; например, могли функционировать гальванические элементы типа железо — цементит [24].

**Свинец.** Особенно важно рассмотреть поведение свинца в связи с опасностью отравления, которая возникает, если следы свинца попадают в мягкую воду, применяемую для питья. Время от времени появлялись сообщения о любопытном поведении свинца в дистиллированной воде в зависимости от предшествующего состояния металла и содержания двуокси углерода в воде. Хотя оксид свинца обычно считается очень плохо растворимым соединением, она образует малое число центров кристаллизации и по этой причине не может образовать защитной пленки. Пересыщенный раствор способствует осаждению твердых частиц на присутствующих уже кристаллах, но не ведет к возникновению новых частиц. Это было отчетливо показано в работе Майна, который получил блестящую поверхность свинца, отлив образец в форму из нержавеющей стали и поместив его затем в дистиллированную воду. Спустя несколько часов образец был протравлен и под микроскопом были видны кристаллы. Через несколько дней поверхность покрылась целой сетью красивых маленьких кристаллов, но непрерывная пленка не образовалась и появление коррозии не было неожиданным [25].

В некоторых экспериментах Майна единственным обнаруженным окислом была красная разновидность, но оказалось, что чаще образовывался желтый вид окисла. Вероятно, анодная и катодная реакции, которые приводят к образованию  $Pb^{2+}$  и  $OH'$  соответственно, протекали в соседних точках (возможно, и в одних и тех же точках), что приводило жидкость в состояние перенасыщения по отношению к гидроксиду, так же как и в отношении к обоим видам окислов. В этом случае первоначальное появление частиц желтого или красного окислов определяется возможным движением атомов.

Если в воде присутствует двуокись углерода, то иногда может образоваться защитная пленка, покрывающая всю поверхность. Лиддиард и Бенкес нашли, что свинец, помещенный в неподвижную воду, содержащую кислород и небольшое количество двуокиси углерода, сначала сильно корродировал, однако при образовании на поверхности свинца защитной пленки скорость коррозии падала. Если вода содержала больше двуокиси углерода, то она оставалась чистой. Можно было бы предположить, что это происходило потому, что коррозия не имела места. Однако любое такое предположение обманчиво, так как раствор двуокиси углерода растворяет карбонат свинца, который попадает в жидкость в виде бикарбоната. Известно, что обработка мягкой воды двуокисью углерода часто препятствует ее помутнению, но некоторое количество свинца, являющееся опасным, может попасть в воду. Коррозия свинца во многих водах усиливалась в присутствии хлоридов, хотя следы хлоридов, остающиеся после хлорирования общественных источников воды, существенной роли не играют [26].

Поведение свинца определяется его предшествующим состоянием. Свинец, помещенный в сосуд с дистиллированной водой, над которой имеется воздушная атмосфера, в ряде случаев образует карбонат свинца, плавающий в виде пены на границе вода — воздух, однако в других случаях на поверхности металла образуется защитная пленка; в первом случае свинец все время поступает в электролит. В работе, проведенной в Германии, было показано, что предварительная обработка свинца влажным воздухом, содержащим нормальное количество двуокиси углерода, в связи с образованием частиц карбоната свинца благоприятствовала образованию защитных пленок [27].

Лиддиорд и Банкс показали, что добавление 16 мг/л бикарбоната кальция к чистой воде может предотвратить попадание свинца в электролит. Однако присутствие хлористого натрия оказывается неблагоприятным. Обычная мягкая вода, а также дождевая вода обладают сильной способностью растворять свинец и поэтому могут перевести его в раствор; вода из торфяных болот иногда содержит кислоты, которые попадают в нее из корней брусники, вереска или других растений, и они мешают образованию защитных пленок на свинце. Очень опасно, если такая вода, движущаяся по свинцовым трубам, используется для питья; достаточно вспомнить, что свинец является сильно действующим ядом, действие которого проявляется к тому же не сразу. Обработка известковым молоком, осветление или фильтрование через известковый слой более предпочтительны, чем простая нейтрализация кислоты карбонатом натрия, так как образующийся бикарбонат кальция во многих случаях может предотвратить опасность. Однако бывают и явные исключения. Положение усугубляется тем, что органические вещества, отличные от уже упомянутых выше кислот, могут усилить коррозию свинца [28].

При любой обработке необходимо испытать воду, прежде чем решить вопрос о возможности пустить ее по свинцовым трубам без опасности свинцового загрязнения. Методы обнаружения следов свинца в воде описаны в работе Лиддиорда и Банкса, в то время как ценный обзор по рассматриваемому вопросу сделан Инглсоном [29].

Графическое изображение условий, благоприятствующих развитию коррозии свинца в воде, содержащей или не содержащей двуокись углерода, дается в работе Делехей, Пурбе и Рисельберга [30].

**Алюминий.** Поведение алюминия в дистиллированной воде зависит от температуры воды и чистоты металла. Харт изучал алюминий высокой чистоты и обнаружил, что при температуре ниже некоторой критической величины (между 60 и 70° С) сначала образуется аморфная пленка, которая затем превращается в бозмит ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}$  ромбический); в конце концов, образуется бейэрит ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  моноклинический). При 20° С скорость коррозии растет при образовании бозмита и падает в период образования бейэрита. При температуре выше критической (например, при 80° С) обра-

зается только пленка бозмита сверху начальной аморфной пленки и скорость коррозии непрерывно падает с течением времени [31].

Пленка бозмита, образующаяся в горячей воде, может значительно изменяться по своим защитным свойствам.

Алтенпол обнаружил, что при кипячении алюминия в весьма чистой воде, отличающейся высоким сопротивлением, в течение 4 час. образуется бесцветная пленка, обладающая высокими защитными свойствами. Найдено, что после такой обработки алюминий 99,5%-ной чистоты не подвергался действию соляной кислоты в течение 14 суток, хотя необработанный алюминий уже через час подвергался коррозии. Однако небольшие следы некоторых примесей в дистиллированной воде приводят к образованию темной пленки, обладающей гораздо меньшими защитными свойствами. Достаточно 0,001% кремния или 0,0004% уксусной кислоты, чтобы пленка становилась тоньше и обладала слабо выраженными защитными свойствами. На первый взгляд, может показаться, что это находится в противоречии с тем фактом, что добавление силикатов ко многим водным источникам снижает коррозию, однако кривые роста пленок, полученные Алтенполем, подтверждают то, что кремний уменьшает толщину защитной пленки. Таким образом, в то время как продолжительная обработка в очень чистой воде при 100° С приводит к образованию относительно толстых пленок, через которые не могут проходить ионы при температуре, например, в 25° С, в присутствии кремния пленки достаточной толщины не образуются. Серная кислота также не способствует росту защитной пленки, но ее требуется гораздо большее количество (0,005%), чтобы не дать возможности образоваться защитной пленке. С другой стороны, присутствие аммиака оказывает благоприятное влияние. Пленки с очень высокими защитными свойствами были получены в воде, взятой из источника Зинген (ФРГ), в котором есть аммиак (0,1 н.). После такой обработки алюминий сохранялся в холодной воде в течение 1,5 лет и в 0,05 н. соляной кислоте в течение 4 дней.

После обработки пленки в течение 30 мин. в 2%-ном растворе жидкого стекла, несмотря на снижение защитных свойств пленки, образованной в чистой воде, свойства пленок, полученных при воздействии воды естественного источника, содержавшего аммиак, улучшились. Пленки, обработанные таким образом, сопротивлялись действию 0,05 н. соляной кислоты в течение 13 суток [32].

Алтенпол получил защитные пленки также и при обработке в перегретом паре. Пленка бозмита, образующаяся при обработке в кипящей воде или паре, намного толще обычной окисной пленки. Он рекомендует подобную обработку для предотвращения потемнения котлов и кухонной посуды при использовании жесткой воды [33].

Потемнение, замеченное на кухонной посуде, объясняется различным образом. Одни авторы рассматривают его как начало образования пленок, дающих благодаря явлениям интерференции цвета побежалости, другие же связывают этот эффект с действием железа. Третьи снова постулируют образование мелких частичек металлического алюминия, вкрапленных в окись или гидроокись. Если, например, коррозия происходит по границам зерен, которые превращаются в окись, а внутренние участки зерна сохраняют металлическое состояние, то любой световой луч, падающий на поверхность, теряется в результате многократного отражения от металлических частиц. Это обуславливает потемнение поверхности по тем же оптическим эффектам, которые объясняют темный цвет мелкодисперсной платины. Возможно, что все эти факторы играют роль при различных обстоятельствах.

В явном противоречии с открытием Алтенпола, показавшем, что присутствие кремния в чистой воде препятствует образованию хорошей защитной пленки в отличие от его действия в нечистой воде и некоторых растворах химических соединений, стоят опыты Брайна, которые показали, что наличие

кремния в составе металла полезно и способствует образованию защитной пленки на алюминии, подвергнутом обработке в кипящей воде. Он нашел, что алюминий, содержащий кремний, быстро выделяет водород при помещении в кипящую воду, однако спустя 8 час. вес образца практически перестает увеличиваться, тем самым показывая, что пленка стала защитной. Чистый алюминий, наоборот, непрерывно увеличивает вес со скоростью, остающейся почти постоянной. В присутствии железа для образования плотно прилегающей пленки требуется большее количество кремния, чем в отсутствие железа. Очевидно, железо соединяется с кремнием, что не способствует образованию пленки, несмотря на присутствие кремния. Это было подтверждено ранними работами Бейли [34].

#### НЕКОТОРЫЕ ПРИНЦИПЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

**Общие положения.** Рассмотренный до сих пор материал показывает, что коррозия в электролитах связана с электрическими токами, текущими между катодными и анодными участками (иногда резко разграниченными). Количественные выкладки, приведенные в главе XXI, показывают, что во всех до сих пор изученных случаях скорость коррозии эквивалентна этим токам в соответствии с законом Фарадея. Часто сила тока определяется доставкой кислорода к местам, где может протекать катодная реакция, хотя в разбавленных электролитах важную роль начинает играть проводимость.

Однако для практических целей большее значение имеет не общее разрушение металла, а интенсивность коррозии (скорость коррозии в данной точке); для этих целей нужно знать кое-что о тех факторах, которые определяют местную коррозию. Очевидно, выгодно, когда коррозия распределена равномерно и большое внимание необходимо уделить тому факту, что уменьшение запаса кислорода не только снижает общую коррозию, но одновременно является и основной причиной того, что она все же хорошо распространяется.

К сожалению, местные очаги коррозии точно воспроизвести в опытах гораздо труднее, чем общую скорость коррозии. Подразумевают, что две пластинки одного и того же металла, подготовленные тщательным образом, одинаково и частично погруженные в электролит на одинаковый срок, будут давать один и тот же суммарный коррозионный эффект. Однако распределение коррозии будет, вероятно, сильно меняться от одного образца к другому так же, как и соотношение между поверхностями, которые не подверглись разрушению. Потеря толщины в той части, где коррозия наиболее интенсивна, не будет одинакова на двух образцах. Может показаться странным, что скорость общей коррозии приблизительно одна и та же, в то время как интенсивность коррозии в отдельных точках меняется от образца к образцу. Возможность хорошего воспроизведения скорости коррозии основывается, вероятно, на том факте, что сила коррозионных токов сильно зависит от скорости доставки кислорода к местам благоприятным для протекания катодной реакции. Так как эти участки многочисленны и расположены близко друг к другу, по крайней мере на железе и цинке, то по принципу Бернулли (закон среднего) скорость разрушения металла будет приблизительно одинакова для параллельных образцов. Для алюминия, где катодные участки менее многочисленны и отделены друг от друга, средняя скорость коррозии воспроизводится хуже. С другой стороны, развитие местной коррозии зависит от положения точек, в которых начинается коррозия, а они располагаются раздельно даже на железе и цинке, что видно непосредственно невооруженным глазом. Таким образом, появление местной коррозии на данном образце не может быть предсказано

заранее. Вопросы, связанные со скоростью коррозии, можно рассмотреть с помощью элементарной математики, что и сделано в главе XXI. Максимальная потеря толщины или глубина самой глубокой язвы в случае, когда коррозия имеет форму питтинга, является вопросом более сложным и рассматривается в главе XXII с привлечением статистических методов.

Каждый из факторов, влияющих на распределение местной коррозии относительно прост и ясен, но одновременное действие нескольких факторов создает довольно сложную ситуацию. Просуммируем четыре важных фактора и потом разберем их подробнее.

1. Положение точек, в которых зарождается коррозионный процесс, определяется дефектами поверхности. Такие дефекты могут быть в местах беспорядочного расположения атомов, которые поэтому легко покидают решетку и переходят в электролит, или в местах, где недавно произошло повреждение невидимой пленки; оказывается, что чаще всего дефекты поверхности появляются в тех местах, где существуют внутренние напряжения.

2. Положение изменяется в связи с общим защитным эффектом; быстрое развитие коррозии в одной точке быстро снижает вероятность развития коррозии в соседних точках.

3. Решение вопроса о том: а) прекратится ли коррозия в точке, где она началась; б) останется ли она локализованной, образуя язву, или в) распространится, давая относительно общую коррозию, — зависит в основном от свойств продуктов коррозии и их возможного действия на вещество невидимой пленки.

4. Для многих металлов распределение коррозии в нейтральных солевых растворах в основном зависит от доступа кислорода. В некоторых электролитах части, подвергшиеся наиболее сильной аэрации, остаются свободными от коррозии. Часто скорость коррозии обуславливается скоростью восстановления кислорода на катодных участках. Как уже указывалось, токи, возникающие вследствие неодинакового доступа кислорода к различным участкам, известны как токи дифференциальной аэрации. Такое распределение коррозии, при котором части, подвергшиеся аэрации, остаются неповрежденными, характерно для растворов солей натрия и калия. В кислоте коррозия может быть более общей, и часто сильнее всего бывают поражены места, где снабжение кислородом наилучшее.

Эти четыре фактора заслуживают более детального рассмотрения.

### 1. Дефекты поверхности

**Точки зарождения коррозии.** Ранние опыты в Кэмбридже, проведенные на цинковых и железных пластинках, частично погруженных в раствор хлористого калия или натрия, показали, что коррозия обычно начинается у срезанных краев или на дефектах поверхности. Поскольку из наблюдений следовало, что при этих условиях неравномерное распределение кислорода тоже влияет на развитие местной коррозии, то эксперименты были поставлены таким образом, чтобы избежать осложнений, вызванных наличием двух упомянутых выше факторов. Опыты были проведены с образцами, полностью погруженными в электролит, освобожденный от кислорода. Образцы подвергались анодному растворению посредством подключения к внешним источникам тока. Изученными металлами вновь, в основном, были цинк и железо, но было проведено несколько экспериментов и с алюминием. Основные заключения, вытекающие из этих опытов, были аналогичными выводам из экспериментов с частично погруженными образцами, к которым внешняя э. д. с. не прикладывалась, и они согласовались со многими другими экспериментами, проведенными примерно в то же время в других условиях.

Основные положения можно просуммировать следующим образом:

1. На свежесрезанных пластинках процесс коррозии обычно начинался в точках, расположенных в местах среза или близко к ним.

2. На пластинках с грубо обработанной поверхностью коррозия также зарождалась в местах, где были дефекты (обычно удлинённые полости), которые можно обнаружить под микроскопом.

3. На прокатанных образцах коррозия также появлялась в определенных точках, расположенных обычно вдоль прокатки.

4. На шлифованных образцах коррозия также начиналась в определенных точках, расположенных вдоль некоторых бросающихся в глаза линий шлифовки.

5. На изогнутых пластинках коррозия часто зарождалась в точках, расположенных вдоль оси сгиба на вогнутой или выпуклой сторонах (подробно см. [35]).

**Распределение напряжений вдоль царапины.** В только что приведенных опытах коррозия, появляющаяся в дефектных местах поверхности, может быть в некоторых случаях обусловлена разрушением окисной пленки, образованной на воздухе. Однако целый ряд поверхностных дефектов, на которых наблюдалось зарождение точек коррозии, был, вероятно, получен еще на прокатном заводе, по крайней мере, год назад; можно подозревать, что действительной причиной являются внутренние напряжения в металле, которые должны быть в тех местах, где действительно зарождается коррозия. Известно, что наличие растягивающих напряжений в металле может сделать его анодом по отношению к металлу, в котором напряжения отсутствуют. Таким образом, если на поверхностных дефектах имеются растягивающие напряжения, то это может объяснить, почему именно в этих местах начинается процесс коррозии. Оказывается, целесообразно рассмотреть распределение напряжений в поверхностных слоях металла, который был подвергнут местной механической обработке. Очевидно, что в любом образце напряжения растяжения и сжатия должны находиться в равновесии, в противном случае форма металла будет изменяться до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие.

Известно также, что в результате различных видов механической обработки могут возникать: или а) растянутый слой, расположенный над сжатым слоем; или б) сжатый слой, расположенный над растянутым.

Первый вид изменений поверхности, вероятно, наиболее опасен.

Рассмотрим царапину, возникающую вследствие действия иглы, к которой приложена сила, достаточная для того, чтобы получить остаточную деформацию (т. е. чтобы прорезать канавку) на металле.

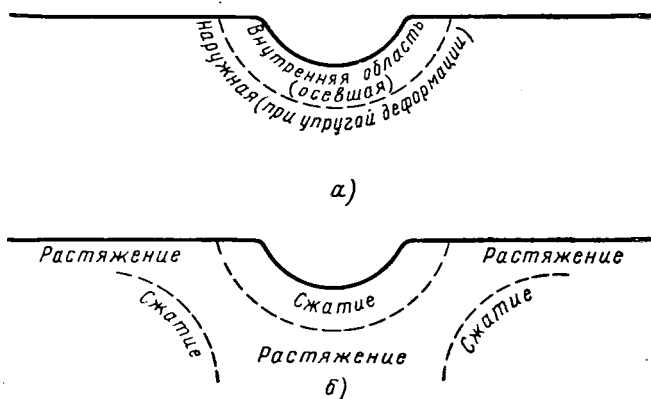
В то время как нагруженная игла проходит через какую-либо точку (фиг. 27, а), поверхностные слои должны поддаваться, ослабляя напряжения в некоторой области, но дальше от иглы расположена область, в которой деформация будет упругой. При этом атомы будут сжаты близко друг к другу в направлении, нормальном к поверхности. Последнее означает, что в направлении, параллельном поверхности, атомы будут неестественно удалены друг от друга. После того, как игла пройдет по поверхности металла, атомы, претерпевшие упругую деформацию, будут стремиться вернуться в положение, характерное для недеформированного металла, но это автоматически сблизит атомы в деформированной области. Равновесие установится, когда напряжение сжатия во второй области уравнивается напряжением растяжения в первой области. Под царапиной сжатый слой лежит выше растянутого, но по обе стороны от царапины можно найти область, где растянутый слой находится выше сжатого слоя (фиг. 27, б).

**Действие напряжений на пленку в воздухе.** Теперь мы должны рассмотреть, как изменяется распределение внутренних напряжений в металле при наличии пленки, образованной под действием сухого воздуха. Предположим, что мы имеем дело с тяжелым металлом, на поверхности которого образование пленки происходит по механизму диффузии катионов самого металла через пленку. Указанное выше перемещение ионов металла от самых дальних его

слоев в пленку в процессе окисления должно нарушать равновесие между слоями сжатия и растяжения. В областях по обе стороны от царапины, где сжатый слой лежит ниже растянутого, слой растянутого металла будет очень легко уменьшаться в толщине и равновесие будет восстановлено лишь в том случае, если атомы в сжатом слое будут довольно сильно раздвигаться друг от друга в направлении, параллельном поверхности (большее приближение к их естественному состоянию). Это может привести к растяжению пленки. Силы растяжения малы, однако и пленка очень тонкая. Растяжение не принесет никакого вреда, если пленка жестко закреплена, но при движении катионов наружу на поверхности раздела остаются вакансии, которые могут привести к образованию определенных полостей (стр. 50). В тех местах, где имеются полости, пленка остается незакрепленной и может порваться при очень малом напряжении. Если металл все еще находится в воздухе, то сразу же образуется новая пленка. Последовательное чередование процессов разрыва и возникновения новой пленки будет продолжаться до тех пор, пока напряжения не будут в значительной степени израсходованы. Последнее может быть одной из причин, обуславливающих непрерывное увеличение веса металла, находившегося в течение ряда месяцев на воздухе, как это было продемонстрировано Верноном [36].

Из экспериментов с очевидностью следует, что разрыв и восстановление пленки действительно имеют место около царапины (стр. 165). До тех пор пока металл не увлажняется, эти явления не приносят вреда. Если пленка находится на воздухе, то разрушения автоматически восстанавливаются и потери, обусловленные окислением, очень малы даже в течение довольно длительного периода времени. Если металл находится в вакууме или аргоне, никаких химических изменений вообще не происходит. Однако, если металл, несущий на своей поверхности невидимую пленку, образованную на воздухе, поместить в жидкость, то разрыв пленки в месте царапины, даже если он происходит очень редко, рано или поздно приведет к тому, что катионы смогут выходить наружу, если только нет ингибиторов или условий, способствующих восстановлению пленки. Процесс коррозии будет протекать с заметной скоростью.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нет никакой необходимости делать предположения, что после погружения в электролит разрыв пленки происходит чаще. Проще допустить, что в воде нет тех условий, которые на воздухе способствуют восстановлению пленки. Однако увлажнение меняет сопротивление материалов. Разрыв не может произойти спонтанно, если уменьшение энергии напряжения, наблюдающееся при таком разрыве, не превышает максимальную энергию, необходимую для образования двух новых стенок в трещине. Это зависит от среды, в которую помещен материал. Напряжения, которые остаются в пленке после ее разрыва, если она находится на воздухе, могут оказаться достаточными для того, чтобы в воде этот разрыв продолжался. Действие увлажнения на эффективную сопротивляемость материалов было изучено Бенедиксом и Хорденом [37].



Фиг. 27. Возможное распределение напряжений вокруг царапины. «Сжатие» означает, что атомы расположены неестественно близко друг к другу в направлении, параллельном к поверхности; «растяжение» означает, что они неестественно удалены:

а — во время прохождения нагруженной иглы; б — после того, как игла прошла по поверхности.

**Эксперименты по изучению коррозии, начавшейся в царапине.** Роль, которую местные напряжения играют в процессе коррозии, была выявлена в работе автора, которая проводилась с тонкой металлической пластинкой прокатанного никеля. Было установлено, что при анодной реакции в электролите, применяющемся для снятия пленок (стр. 716), металл подвергался сильной местной коррозии в определенных точках, что приводило к перфорации; за исключением этих чувствительных точек, начальная поверхность оставалась свободной от коррозии. Некоторые сквозные разрушения наблюдались на ясно видимых царапинах, часть которых, вероятно, была случайно сделана задолго до экспериментов.

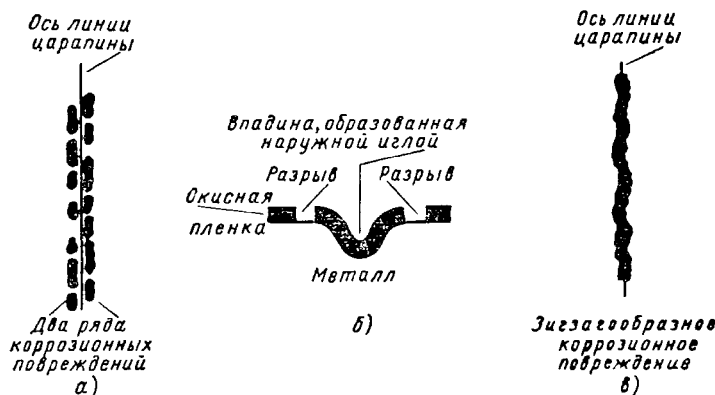
Оказалось, что можно получить такой же эффект, если прочертить царапину нагруженной иглой до начала анодной реакции. На этих царапинах, а также других местах, образовались сквозные разрушения, которые учитывались. Точное число разрушений установить нельзя, так как область у царапины не имеет резкой границы. Однако число сквозных разрушений на единицу площади, расположенной по линии царапины, было приблизительно в 1000 раз больше, чем всюду в других местах. Удивительным оказался тот факт, что величина нагрузки на иглу в широких пределах незначительно влияла на число перфораций на единицу длины, хотя ширина царапины, проведенной при большой нагрузке иглы, была намного больше ширины царапины, возникающей при малой нагрузке. Если бы коррозия начиналась в центральной области, где сжатые слои металла лежат над растянутыми, то полученные результаты было бы трудно объяснить. Однако, если коррозия начинается в точках, расположенных вблизи краев царапины на участках, где растянутый слой металла лежит над сжатым, то ширина царапины, как таковая, уже не играет большой роли и результаты получают простое объяснение. Эти точки, в которых имеются местные напряжения растяжения, являются центрами зарождения коррозии.

Затем были проведены две серии экспериментов на никеле, подвергнутом нагреву до температуры, вызывающей появление на металле пленок, дающих благодаря явлению интерференции цвета побежалости. В первой серии опытов сначала наносили царапину, а потом металл нагревали до образования пленки, дающей цвета побежалости. Во второй серии сначала нагревали металл, а затем наносили царапину. В последнем случае, когда образец помещали в жидкость для анодной обработки, на пленке имелся, очевидно, разрыв, в то время как в первой серии опытов окисная пленка должна быть целой. Можно ожидать, что коррозия сильнее разовьется на образцах, где нагревание предшествовало нанесению царапины, но для более тонких пленок, соответствующих ранним цветам побежалости, эффект был обратным; образцы, подвергнутые перед нагреванием царапинам, перфорировались в условиях, когда такие же образцы, на которые наносилась царапина после появления цветов побежалости, уцелели. Это заставляет сделать предположение, что разрыв в пленке оказывает малое влияние на распределение мест, подвергнувшихся коррозии, и что большее значение имеют напряжения в металле. Дальнейшие наблюдения подтвердили, что, как и следовало ожидать, именно напряжения растяжения имеют большое значение. Никель, поцарапанный перед получением на поверхности металла пленок цветов побежалости первого порядка, пострадал от анодной обработки; линия перфорации, сделав зигзаг, шла вдоль царапины (см. фиг. 28, в); это подтверждает, что коррозия началась в отдельных точках, расположенных по обеим сторонам от царапины. Позднее коррозия распространилась к центру и при соединении отдельных точек возникла коррозионная структура зигзагообразной формы. Как показывает фиг. 27, б, коррозия наблюдалась на напряженных участках, что в точности соответствует тому, что ожидали.

В более толстых пленках (соответствующих цветам побежалости последующих порядков) царапины, нанесенные после появления пленок цветов



побежалости, вызывали гораздо большие разрушения, чем царапины, нанесенные до появления на металле пленки; и в этом случае часто встречались два ряда коррозионных разрушений по обеим сторонам от царапины (фиг. 28, а). В этом случае разрыв в пленке, очевидно, имел большее значение, чем возникшие напряжения, которые могут быть сняты во время нагрева. Вероятно, эти более толстые пленки разрываются на краях во время нанесения царапины и продавливаются внутрь, как показано на фиг. 28, б.



Фиг. 28. Перфорация или питтинг вокруг царапины.

Более поздние данные были получены Феерденом, который изучал поведение образцов, окисленных при различных температурах в течение 30 мин. в электропечи, причем 2,5 см царапины наносились или перед появлением защитной пленки, или после. В качестве образцов употребляли как прокатанный, так и шлифованный никель. Результаты были одинаковы для обоих видов материала; полученные данные приведены в табл. 8, они соответствуют царапинам, полученным при нагрузке в 500 г, однако и результаты, полученные для нагрузки в 200 г, не сильно отличаются. На каждом образце было по две царапины: одна сделана перед, а другая после окисления; анодная обработка продолжалась в течение 10 мин. при 50 ма, площадь, подвергнутая анодной обработке, равнялась 1 см<sup>2</sup>.

Таблица 8

Коррозия вдоль царапины на никеле (Феерден и Эванс)

Температура окисления в °C	Области, подвергшиеся коррозии
150, 200 и 250 300, 350 и 400	Обе царапины подверглись коррозии Коррозия сильнее на царапине, сделанной перед окислением
450 и 500 550 и 600	Неопределенные результаты Коррозия сильнее на царапине, нанесенной после окисления

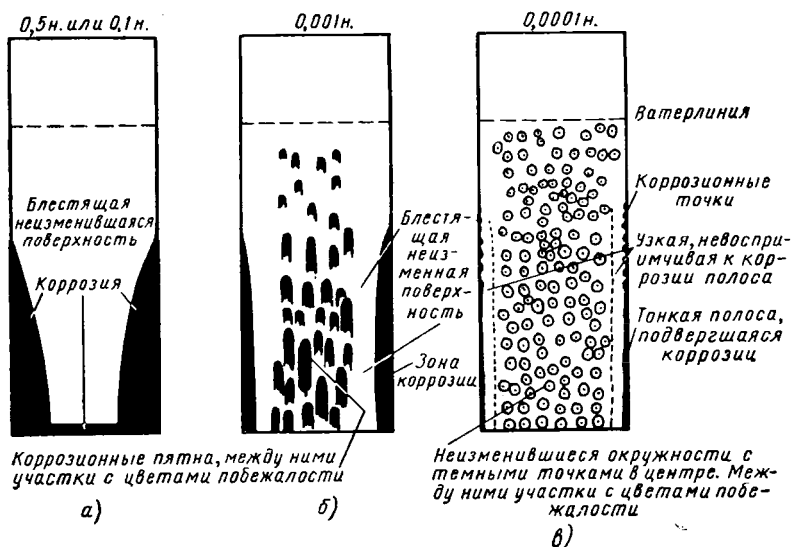
Таким образом, подтвердилось сделанное ранее заключение о том, что при более низких температурах напряжения играют большую роль, чем разрывы в пленке. Необходимо, однако, было выяснить, имеются ли действительно разрывы в пленке на образцах, поцарапанных после окисления, и действительно ли они отсутствуют на других. Чтобы выяснить это, Феерден сделал другую серию образцов и снял с образцов пленки способом, который был описан на стр. 715. После того, как никель растворился при анодной обработке, оставляя окисную пленку на пленке из свинцовых белил, образец

помещали в разбавленный раствор сульфата аммония, с помощью которого любой разрыв пленки мог быть обнаружен при потемнении свинцовых белил. Было установлено, что разрыв пленки действительно имеет место в том случае, когда царапину наносили после окисления. Когда же царапина наносилась перед окислением, разрыва в пленке не наблюдалось. Если напряжения растяжения в металле играют более существенную роль в возникновении начальных точек коррозии, чем разрывы в пленке, то легко понять, почему нагревание после нанесения царапины не предупреждает развитие коррозии на царапинах, несмотря на то, что температура достаточно высока для снятия напряжений. Несколько позднее мы рассмотрим, почему нагревание часто ухудшает положение. Окисление в местах, где растянутая зона на поверхности металла лежит над зоной сжатия, приводит к нарушению равновесия; это происходит при разрушении наиболее отдаленного слоя растянутой зоны, так как теперь эта зона вначале тоньше, то равновесие может восстановиться лишь тогда, когда напряжение растяжения (нагрузка на единицу площади) станет больше, чем прежде, так что вероятность поражения металла коррозией увеличивается.

Таким образом, становится понятным, какое значение имеют внутренние напряжения в металле. Для желающих ознакомиться с оригинальной литературой, отличие которой, однако, незначительно от взглядов, изложенных выше, можно рекомендовать литературу [38].

## 2. Общий защитный эффект

**Ранние стадии развития коррозионных язв.** Фиг. 29 показывает распределение коррозии на стальных пластинках, частично погруженных в раствор хлористого натрия. Очевидно, что интенсивное поражение коррозией какого-либо участка предупреждает развитие коррозии в прилегающей области.



Фиг. 29. Ранние стадии развития коррозии на стальной пластинке в растворе хлористого натрия различной концентрации.

При проведении опытов образцы приготавливались тщательно таким образом, чтобы на поверхности не было серьезных дефектов. Коррозия в этих условиях начиналась по краям у срезов чаще, чем где-либо (на обычных образцах стали коррозия начиналась бы также в центре поверхности, распространяясь далее в виде дугообразных областей). В концентрированных растворах хлоридов

(0,5 *н.* или 0,1 *н.*) коррозия развивается обычно интенсивно по краям стального образца, приготовленного специально для того, чтобы защитить всю остальную часть поверхности. Тот факт, что отсутствие коррозии на основной части поверхности обусловлено защитным действием краев, был показан в экспериментах Бриттона на образцах, края которых были защищены от коррозии с помощью лаковых покрытий. В этих условиях коррозия начиналась в точках, расположенных в центре, образуя обычного вида дугообразные области. Коррозия, начавшись в наиболее восприимчивых точках (по краям), будет препятствовать развитию коррозии в менее восприимчивых точках (в центре образца); но если предупредить развитие коррозии на краях с помощью лаковых покрытий, то она начнется в точках в средней части поверхности [39].

В 0,001 *н.* растворе, проводимость которого низка, защитное действие краев может распространяться лишь на ограниченное расстояние от них (фиг. 29, б). В 0,0001 *н.* растворе защищенная область становится очень узкой; основная часть центральной области претерпевает изменения, но на ранней стадии коррозия, начавшись в различных точках поверхности, защищает от поражения область, непосредственно к ней примыкающую, так что каждая темная точка коррозии окружена светлым не изменившимся участком. Вне этих участков основная часть поверхности покрыта пленками цветов побежалости, что указывает на то, что в этих местах защита недостаточна для того, чтобы помешать движению катионов железа наружу через пленку. Однако катионы движутся наружу медленно и осаждаются щелочью и кислородом, как только они выходят из поверхности металла; таким образом, на поверхности металла образуется пленка, толщина которой достаточна для того, чтобы давать интерференционные окраски и защищать металл от коррозии в течение некоторого времени.

Общий защитный эффект, связанный с катодной поляризацией, рассматривается в главе VIII. Однако здесь лучше всего употреблять название «общей защиты», так как иногда интенсивная коррозия при изменении распределения потенциалов в жидкости может лишь помешать тому, чтобы соседние области стали анодными, не превращая их, однако, в эффективные катодные участки. Тем не менее возможно, что на участках, не подвергшихся действию коррозии, все же имеет место слабая катодная реакция. Если интенсивная анодная реакция имеет место в точках, благоприятных для развития коррозии, где атомы металла находятся в беспорядке, то в основном уравновешивать ее будет реакция восстановления кислорода до ионов гидроокиси на катоде (у ватерлинии), а также частично восстановление  $H^+$  до  $H$ . Так как для протекания последней реакции восстановления не требуется пополнения кислорода, то она может происходить непосредственно вблизи точек, пораженных коррозией, а низкое сопротивление цепи компенсируется тем, что э. д. с. элемента железо — водород ниже, чем э. д. с. элемента железо — кислород. Там, где это происходит, основным потоком является движение катионов к участкам, где выделяется свободный водород, что препятствует обратному движению ионов железа в электролит. Если такое объяснение корректно, то мы имеем дело с действительной катодной защитой и процесс может быть уподоблен случаю наличия точечных электродов цинка на поверхности железа, которые обычно и дают светлую защищенную область вокруг пораженной коррозией точки. В разбавленных плохо проводящих растворах защищенная область будет ограничена, но в концентрированных растворах она может распространиться далее, охватывая весь образец (2,5 см шириной в случае 0,1 *н.* раствора).

Хорошим примером общего защитного действия является эксперимент, описанный на стр. 165, но все же наиболее поразительными являются концентрические коррозионные кольца.

**Концентрические коррозионные кольца.** Если по каким-либо причинам интенсивная коррозия развивалась в центре, то на некотором расстоянии

большая часть точек оказывается защищенной, создавая круг, гораздо более невосприимчивый к коррозии, чем вся поверхность как целое. Это, в свою очередь, очень сильно повышает вероятность поражения кольцевой области вне защищенного круга и здесь появится коррозионное поражение в виде кольца, окруженное, в свою очередь, вторым защитным кольцом, вне которого будет находиться второе коррозионное кольцо и т. д. Это явление может иметь место на цинке и на железе, оно наблюдалось в Теддингтоне, Кэмбридже и в других местах. Один из лучших опытов был поставлен Хомером, работающим в Бирменгаме; он поместил железо в раствор, содержащий хлористый натрий (активатор) и карбонат натрия (ингибитор), в соотношениях, обеспечивающих четкое разделение участков, подвергнутых коррозии, и участков, остающихся пассивными. Рисунок Хомера дает четыре concentрических кольца ржавчины [40].

### 3. Распространение коррозии, залечивание слабых мест в пленке или питтинг

**Общее.** Характерной чертой коррозионного процесса является то, что поражение, начавшись в чувствительных точках, иногда распространяется далее, что происходит, очевидно, тогда, когда продукты коррозии могут растворять невидимую защитную пленку вокруг первоначальных точек коррозии; с другой стороны, иногда коррозия перестает развиваться далее, очевидно, вследствие того, что слабое место в пленке залечивается. Реже коррозия остается локализованной, вызывая интенсивное поражение или питтинг.

Для большинства металлов анодные процессы в зависимости от pH могут привести: или а) к активной коррозии с образованием растворимой соли; или б) к образованию твердого окисла, гидроокиси или основной соли, которые будут утолщать первоначальную пленку и возможно приведут к восстановлению слабых мест. В явно кислотных электролитах обычно «ожидаемой реакцией» является первая, которая ведет к низшему энергетическому состоянию; любой мгновенно образовавшийся окисел или гидроокись являются неустойчивыми и могут растворяться в кислом электролите с дальнейшим уменьшением энергии.

В слабо щелочном растворе «ожидаемой реакцией» будет вторая, так как любая мгновенно образовавшаяся растворимая соль является неустойчивой и ведет к осаждению окиси или гидроокиси. Однако «ожидаемая реакция», ведущая к состоянию с наименьшей энергией, не всегда наблюдается. Тем не менее, упомянутый выше принцип может предсказать, какая из реакций является более вероятной. Опыт показывает, что чаще всего растворимые продукты получаются в слабо кислых электролитах, а твердые продукты — в слабо щелочных.<sup>1</sup>

Можно с достоверностью сказать, что для большинства тяжелых металлов раствор обычной соли (хлористой или серноокислой) приводит к осаждению гидроокиси или основной соли при  $\text{pH} = 7$ ; чистый раствор получается только в случае добавления небольшого количества кислоты. Рассмотрим образец из такого металла, сначала подвергнутого действию воздуха и затем помещенного в строго нейтральный раствор натриевой или калиевой соли; если имеет место «ожидаемая реакция», то это приведет к залечиванию чувствительных к коррозии мест в окисной пленке, образованной на воздухе, или ее утолщению.

<sup>1</sup> Если коррозионные процессы протекают очень медленно и условия для обратимых процессов возможны, то единственной является «ожидаемая реакция» и упомянутый принцип действует безошибочно. Если коррозия протекает под влиянием внешней э. д. с., как например при анодном окислении, то энергия активации играет важную роль в определении того, какая из двух возможных реакций будет иметь место. В этих условиях образование пленки может наблюдаться и в кислых электролитах.

Однако образование металлических окислов или гидроокисей требует затраты ионов  $\text{OH}'$ , что снижает значение  $\text{pH}$ . Создав условия, при которых образующаяся кислота накапливается в одном месте и не расходуется во вторичных реакциях, в конце концов можно достигнуть такой стадии, когда начнется процесс активной коррозии, приводящей к образованию растворимой соли.

Если растворимая соль начинает образовываться в чувствительных к коррозии местах, то появляется возможность того, что на прилегающих к ним участках она может влиять на защитную пленку. На вертикальных или наклонных образцах цинка или железа в хлористом растворе коррозия, начавшись в изолированных точках поверхности, распространяется вниз и в некоторой степени в сторону в виде дугообразных областей, очевидно, покрытых тяжелыми анодными продуктами, опускающимися под действием силы тяжести; на горизонтальной поверхности в стационарных условиях распространение коррозии обычно приводит к образованию примерно кольцевых областей. В текущей воде коррозия часто распространяется в виде полос, параллельных направлению течения.

Рассмотрим причины распространения коррозии или заживления слабых мест в пленке, наблюдающиеся в других случаях. Удобно рассмотреть поведение различных металлов отдельно.

**Цинк.** Имеется определенная вероятность того, что утолщение пленки на цинковой пластинке, частично погруженной в раствор хлористого калия или натрия, происходит перед началом развития процесса активной коррозии. Плотное прилегающее белое вещество (вызывающее интерференцию света, когда образец держится на свету под нужным углом) находится на нижней части образца, вокруг точек, которые последовательно подвергаются сильной коррозии. Существует некоторая неопределенность в том, является ли это плотно прилегающее вещество, приводящее к утолщению пленки, результатом анодной реакции или возникновение твердых продуктов обусловлено растворимыми анодными и катодными продуктами (соль цинка и щелочь), образующимися в смежных точках и взаимодействующими в такой непосредственной близости к металлу, что возможно образование плотно прилегающего окисла или гидроокиси. Когда впервые было сообщено об этом явлении, то предпочтение отдавали второму механизму [41].

Когда процесс активной коррозии с образованием растворимого хлористого цинка установится в этих чувствительных точках, то коррозия начнет распространяться наружу и вниз в виде дугообразных областей. В этом нет ничего неожиданного. Уже давно известно, что хлористый цинк взаимодействует с окисью цинка — это является основой для получения так называемых хлорокисных цементов, получающихся при замешивании порошка окиси цинка с концентрированным раствором хлористого цинка и отливке смеси в форму; частицы окиси растворяются, но образующийся раствор перенасыщен по отношению к гидрату основного хлорида, который выделяется в виде новой твердой фазы, поглощая при своем образовании всю присутствующую воду, так что вся смесь представляет собой твердую массу.<sup>1</sup> На образце металлического цинка, погруженном в хлористый раствор, образующийся в чувствительных точках хлористый цинк может растворять окисную пленку в ниже лежащих точках. Однако в виду большого объема электролита сомнительно, чтобы была осаждена любая твердая хлорокись; конечно, дуго-

<sup>1</sup> Есть два важных основных хлорида (гидроксилхлориды), которые были изучены Файнкнехтом и его сотрудниками. Эби в диссертации (Берн, 1946 г., стр. 10) приводит следующие данные о растворимости продуктов (цифры в скобках означают величины, принятые для эквивалента цинка):

Гидроксилхлорид II  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2]$ ,  $8,2 \cdot 10^{-76}$  ( $1 \times 10^{-15}$ )  
 Гидроксилхлорид III  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2]$ ,  $1 \cdot 10^{-110}$  ( $1,8 \times 10^{-16}$ )  
 Окись в своей наиболее активной форме ( $\text{ZnO}$ )  $7 \cdot 10^{-17}$  ( $7 \times 10^{-17}$ )

образные области не все целиком будут покрыты непрерывной пленкой хлорокиси и в этой области можно ожидать развития активной коррозии.

**Железо.** Коррозия на железе начинается в изолированных точках, как и в случае цинка, и распространяется далее в виде колец, полос или дугообразных областей. Однако не во всех точках, где зарождается коррозия, она развивается далее. В ранних исследованиях наблюдалось, что на пластинке чистого электролитического железа, частично погруженного в хлористый или сернокислый растворы, возникали коррозионные продукты, распространяющиеся от поверхностных дефектов в течение часа, но позже коррозия в большинстве этих точек перестала развиваться; спустя 21 час коррозия была ограничена областью основания, очерченной прямой горизонтальной линией. Залечивание слабых мест, где начиналась коррозия, на чистом железе наблюдалось чаще, чем на стали [42].

На наклонных образцах обычного железа или стали коррозия начинается в точках и распространяется наружу в виде дугообразных областей. Это не может быть обусловлено непосредственным разрушением окисла трехвалентного железа хлоридом железа (или кислотой, получающейся при гидролизе); растворимость окисла трехвалентного железа очень низка, и даже соляная кислота, которая, в конце концов, растворяет его, действует очень медленно. Если, однако, присутствует металлическое железо, то процесс восстановления происходит очень легко (как объяснено в работе [42]). Элемент железо|кислота|окись  $\text{Fe}^{3+}$ , в котором трехвалентное железо является катодом, переводит окись в раствор, но не в виде ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , а в виде  $\text{Fe}^{2+}$ . Такой элемент может возникнуть в любом слабом месте пленки и, когда пленка вокруг этого места будет разрушена, то сопротивление элемента упадет. Таким образом процесс восстановления должен быстро привести к разрушению пленки на дугообразной области в результате воздействия хлористого железа, образующегося на аноде. Даже слабо кислые растворы могут поддерживать процесс восстановления пленки и можно ожидать, что раствор хлористого железа также будет поддерживать этот процесс, хотя и не может быть причиной растворения.

Для того чтобы удостовериться в том, действительно ли жидкость, образующаяся на начальных точках коррозии, может разрушать окисную пленку, были проведены специальные опыты с образцами железа, нагретого до появления окрашивания, на котором была нанесена царапина, до частичного погружения его (царапина вертикальна) в раствор хлористого натрия. Вскоре около царапины начинался процесс коррозии и коррозионные продукты, опускаясь вниз, разрушали окисные пленки на дугообразной области. Для того чтобы это не вызывало сомнений, опыт был поставлен так, что коррозионные продукты из царапины на полупогруженном образце попадали на второй образец, помещенный под первым без электрического контакта с ним (так что сложность, обусловленная дифференциальной аэрацией, была устранена); в этом случае пленки с цветами побежалости опять исчезали в области, на которую попадали продукты коррозии, но не везде. Если продукты коррозии могут разрушить относительно толстые пленки, образующиеся при нагревании, то они определенно разрушат невидимые пленки, имеющиеся на не подвергнутых нагреву образцах.

Постоянное залечивание слабых мест в пленке происходит на железе и стали в областях, где образующаяся на катоде щелочь является доминирующей; одним из примеров может служить область ватерлинии частично погруженного образца, на котором возникают пленки с характерными окрасками типа цветов побежалости, но нет активной коррозии (стр. 87). Эти положения, однако, лучше показать на примере поведения капель раствора хлористого натрия или калия, помещенных на горизонтальную стальную поверхность. Распределение анодных и катодных участков удобно демонстрировать с помощью добавок к электролиту так называемого ферроксил —

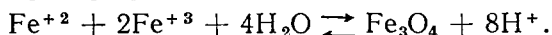


пузырьков кислорода при 0° С и медленное нагревание до комнатной температуры), то первоначальное распределение наблюдается очень долго.

**Питтинги и сквозные разрушения на стальных трубах.** Ранняя стадия развития коррозии стали, используемой в водоснабжении, вероятно, связана с электрическими токами, идущими от анодных областей к основной части поверхности, действующей как катод; интенсивность коррозии обуславливается большим отношением катод — анод, а скорость проникновения определяется скоростью доставки кислорода к поверхности, окружающей коррозионный очаг. На внутренней стороне стальных труб, имеющих на своей поверхности заводскую окалину, при их употреблении, анодными областями могут служить незначительные (возможно невидимые) разрывы в окалине. Однако причины появления первоначальных точек коррозии не очень важны, так как коррозионные язвы часто меняются со временем. Мы рассмотрим, что произойдет, когда коррозионная язва стабилизируется и анодный процесс сконцентрирован в малых ограниченных точках.

В случае железа в воде, содержащей сернистый натрий и бикарбонат кальция, мы можем представить себе каждую анодную зону, где образуется сернистое железо, покрытую волдырем из гидроокиси трехвалентного железа. Эта область, где сернистое двухвалентное железо находится в избытке, отделена от области, которая благодаря катодной реакции становится щелочной и содержит кислород; вероятно, что карбонат кальция также образуется на этой поверхности раздела между щелочной и слабо кислотной областями и способствует образованию волдыря. Этой точки зрения придерживаются Лорсон и Сколд [44].

Уже на этой стадии под волдырем начинает образовываться неглубокая язва, однако в этом случае появляются новые возможности, которые приводят к сильному увеличению интенсивности питтинга. Если через пористую мембрану проходит небольшое количество кислорода, то может возникнуть небольшая концентрация ионов  $\text{Fe}^{+3}$  и вскоре растворимость магнетитовых продуктов, которая очень низка, а также растворимость различных соединений зеленого цвета двух-, трехвалентного железа (гидроокись или основные соли), которая тоже довольно низка, будет превышена. Любое из этих соединений можно выделить в виде твердого вещества; волдыри из продуктов коррозии, имеющиеся на проржавевшей стальной поверхности, в основном содержат магнетит или зеленые соединения двух-, трехвалентного железа. Если отделить любое из этих соединений, то будет освобождаться кислота, которая накапливается до тех пор, пока не установится равновесие, определяемое, например, реакцией



Бейлис обнаружил, что внутри коррозионных язв (большая обычно удлиненная язва внутри водопроводных труб) величина рН достигает примерно 6 единиц, независимо от значения рН в основной массе воды, текущей по трубе; он также показал, что концентрация сульфатов или хлоридов была выше внутри язв, чем вне их; как правило, под каждым волдырем находится питтинг [45].

Значение рН (6,0), которое приводит Бейлис, несомненно, является средней условной величиной, при которой образование кислоты во внешней части волдыря, куда попадает кислород, в точности компенсирует расход кислоты в язве, благодаря коррозии. Может возникнуть очень опасное положение, при котором кислота, непрерывно действуя на металл, образует соли двухвалентного железа, которые дают новую кислоту при окислении и гидролизе, так что может произойти дальнейшее развитие коррозии. На первый взгляд, может показаться, что коль скоро внутри мембраны образуется небольшое количество соли двухвалентного железа, то коррозия будет продолжаться неограниченно долго, даже если будет прекращено начальное электрохими-

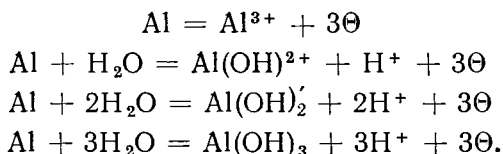


ческое воздействие (например, если подавить катодную реакцию на основной поверхности вне язвы с помощью известковых пленок). К счастью, этого не происходит, так как гидролиз никогда не протекает до конца и создаются такие условия, что ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  не могут пройти через мембрану под действием градиента потенциалов. Таким образом, развитие питтинга постепенно замедляется, и он перестает расти. Этот вопрос требует экспериментального исследования, и электрохимические условия далеко не простые. Однако кажется вполне реальным возможность замедления развития питтинга в таких условиях посредством прекращения доступа растворенного кислорода.<sup>1</sup>

Коррозия, возникающая на стали внутри язвы под действием кислоты, может быть отнесена к типу коррозии с водородной деполяризацией, но мало вероятно, чтобы большое количество водорода выделялось в виде пузырьков. Вероятно, что атомы водорода, образующиеся в язвах за счет катодной реакции  $\text{H}^+ + \Theta \rightarrow \text{H}$  (реакция, противоположная реакции восстановления кислорода, протекающая на наружной катодной поверхности), будут диффундировать в металл, как объяснено в главе XI. Если они в небольшом количестве соединяются, образуя молекулы, то эти молекулы могут диффундировать наружу, растворяясь в воде. Однако некоторое количество водорода может выделяться в виде пузырьков; это может быть причиной случайного образования волдырей, замеченного Бейлисом, хотя и другие объяснения, например такие, как объемный характер продуктов коррозии, также подтверждаются.

Сульфатовосстанавливающие бактерии несомненно играют роль в развитии внутренней коррозии трубопроводов. Этот вопрос рассматривается на стр. 273, но можно отослать читателя и к работам [46].

**Алюминий.** Совершенно очевидно, что как для алюминия, так и для олова первым анодным эффектом является утолщение пленки; далее следует серьезное разрушение металла с образованием растворимых продуктов коррозии. Для алюминия в присутствии различных ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^+$  возможны следующие анодные реакции:



Последняя реакция дает твердый продукт коррозии; будет ли в действительности получено  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\text{AlO}(\text{OH})$ , или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при потере воды не играет роли.

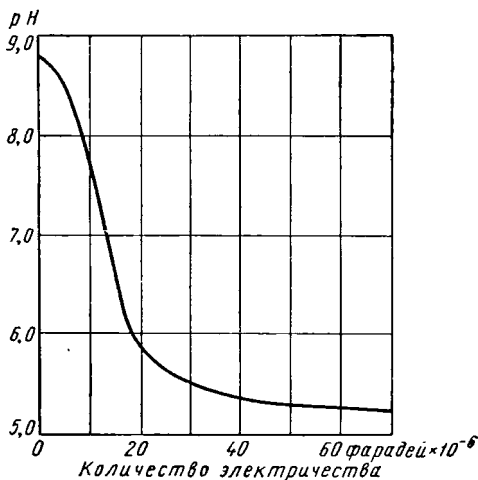
Мы можем представить себе картину этих превращений как происходящих одновременно, однако протеканию верхней реакции будут благоприятствовать кислотные условия, а нижней — почти нейтральные условия. Для идеального случая, когда реакции протекают в таких соотношениях,

<sup>1</sup> Пусть первоначальное количество сернокислого железа есть  $Q$ , часть его, которая выделяет при окислении и гидролизе  $\alpha$ , тогда общее разрушение металла, включая ту часть, которая разрушена при образовании начального количества соли, в отсутствие пополнения кислорода, будет

$$Q(1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots) = Q/(1 - \alpha).$$

Может показаться спорным тот факт, что если кислота, образованная при гидролизе, расходуется при коррозии, то должно произойти дальнейшее образование кислоты, так что, в конце концов, гидролиз будет завершен, это означало бы, что  $\alpha = 1$  и конечное количество соли двухвалентного железа вызывает неограниченную коррозию. На практике, однако,  $\text{SO}_4^{2-}$  удаляется в виде зеленой основной соли двух-, трехвалентного железа или при адсорбции на мембране гидроокиси железа, или при образовании мицелл коллоидной гидроокиси железа, которые эквивалентны основной соли в различных соединениях. Таким образом, в действительности  $\alpha$ , очевидно, должна быть меньше единицы и суммарный коррозионный эффект является ограниченным.

что они поддерживают различные ионы в равновесии друг с другом, последнее равенство будет преобладающим при  $pH=7$ , в то время как первое будет иметь значение только для  $pH$  ниже 6. На первый взгляд может показаться, что в нейтральных электролитах будет преобладать восстановление пленки и коррозии вообще можно избежать. Однако при этом мы забываем тот факт, что последняя реакция, приводящая к образованию пленки, одновременно автоматически приводит к образованию и ионов  $H^+$ . Если обеспечить условия, при которых кислота, образующаяся на аноде, не будет удаляться в объеме электролита при размешивании или при разрушении образующейся на катоде щелочи, то  $pH$  в анодной области будет падать и вскоре условия станут очень благоприятными для развития коррозии с образованием растворимых продуктов. Эделману вычислил, что если не допустить распространения кислоты, то  $pH$  будет падать до значений, благоприятствующих образованию растворимых продуктов, до того как возникнет гидроокись (или окись) в количестве, достаточном для того, чтобы покрыть всю поверхность мономолекулярным слоем. Только тогда, когда  $pH$  достаточно низок, для того чтобы преимущественно протекала первая реакция, образование свежей кислоты прекратится.



Фиг. 31. Изменение  $pH$  при анодном растворении алюминия в растворе хлорида (Эделману и Эванс).

В случае, когда нет внешней э. д. с. и образец корродирует свободно, небольшое количество кислоты, образующейся при действии местного анода в точке, чувствительной к коррозии, может или накапливаться, или рассеиваться при размешивании или посредством конвекции. Если электролитом является раствор соли натрия или калия, то небольшое количество кислоты, получающейся в анодных областях, может быть нейтрализовано большим количеством щелочи, образующейся в катодной области. Если это происходит, мы можем ожидать, что образование пленки будет продолжаться. Ранние опыты с алюминиевыми пластинками, частично погруженными в раствор хлористого или сернокислого калия, показали, что на открытых участках выход коррозионных продуктов не наблюдался. Для отшлифованного образца в 0,1 *н.* сульфатном растворе жидкость слабо помутнела только через 4 дня и наблюдалось лишь ограниченное количество осажженных продуктов коррозии спустя 15 дней; для железа выход продуктов коррозии отмечен уже через час [48].

На прокатанном алюминии продукты коррозии появляются в виде плотно прилегающего белого осадка в точках вдоль дефектов, а также на краях образцов и вдоль ватерлинии. На образцах, вынутых через определенные промежутки времени и просушенных, при изучении в выгодном освещении было обнаружено утолщение пленки. Вокруг точек, где начиналась коррозия, наблюдались кольца цветов побежалости; наиболее интенсивные цвета были в центре; внутренние кольца давали при рассеянном свете

Этого образования кислоты на аноде твердо установлено; Эделману проследил изменение  $pH$  у алюминиевого образца, который с помощью внешней э. д. с. функционировал в качестве анода. Фиг. 31 показывает падение  $pH$  во времени в растворе хлорида; это падение замедляется при  $pH=5,3$ , в сернокислом растворе снижение продолжается до  $pH=4,7$  [47].

белое помутнение с цветами побежалости, дополнительными к тем, которые были получены для тех же колец в обычном отраженном свете. Это явление можно объяснить оптически [49]. Нельзя сказать вполне определенно, обусловлены ли пленки, дающие цвета побежалости, утолщением первоначальной воздушной пленки или образованием пленки за счет взаимодействия ионов алюминия со щелочью, образующейся в избытке при катодной реакции.

Один образец, вынутый из сернокислого раствора спустя 4 дня, имел желтую окраску первого порядка. На основной поверхности цвет был настолько слаб, что его легко можно было не обнаружить; цвета второго и третьего порядка были очень ясны и красивы.<sup>1</sup> Другой образец, вынутый через 7 дней, имел на различных участках полную гамму последовательных цветов побежалости, от первого порядка — желтый цвет, до пятого порядка — красный.

Может возникнуть вопрос, почему, даже в случае преобладания процесса образования пленки на поверхности металла, коррозия все же становится серьезной; это происходит, наверно, потому, что щелочь, образующаяся в результате катодной реакции, медленно растворяет пленку на значительных участках и, таким образом, металл подвергается разрушению, которое может стать всеобщим. Если, однако, электролит такой, что образуемая на катоде щелочь не может накапливаться, а условия способствуют накоплению образующейся на аноде кислоты в начальных точках, где зародилась коррозия, то можно ожидать питтинг. Это происходит потому, что низкое значение pH мешает протеканию реакций, при которых образуется пленка, и коррозия, сконцентрированная в ограниченном числе микроскопических областей, может стать довольно опасной. Однако опасность питтинга сильно увеличивается, если в электролите присутствуют следы меди. При катодной реакции медь может быть выделена в виде осадка, что создает гораздо более эффективную катодную поверхность по сравнению с окисленной поверхностью алюминия. Щелочь не накапливается, когда электролит содержит бикарбонат кальция, который может взаимодействовать со щелочью. Обнаружено, что водные источники часто способствуют возникновению питтинга на алюминии, когда они содержат: а) бикарбонат кальция; б) хлорид; в) кислород и г) следы меди. Необходимость этих четырех факторов для возникновения питтинга на алюминии в водах, встречающихся в Южной Англии, была установлена в важном исследовании Портера и Хаудена [50].

Осаждение относительно благородных металлов на катодных областях вокруг питтинга было установлено Азисом, который использовал методы меченых атомов, основанные на радиоактивных изотопах кобальта и свинца; он также измерил коррозионные токи, протекающие около питтингов на алюминии, помещенном в различные фруктовые воды [51].

Распространение коррозии в виде дугообразных областей, что является характерной чертой для наклонных образцов цинка или железа, не наблюдалось на алюминии в исследовании автора, относящемся к 1923 г., хотя кольца начальной коррозии становились удлиненными вниз. Шикор заметил, что как анодные, так и катодные продукты (хлористый алюминий и гидроокись натрия) могут вызвать коррозию алюминия с выделением водорода, приводя, таким образом, к общей коррозии, как было указано выше [52].

**Олово.** Поучительный случай локальной коррозии, объясненный Хором на основе принципов, сходных с теми, которые Эделеану позднее использовал при изучении коррозии алюминия, касается тех темных пятен, которые одно время причинили много вреда оборудованию заводов по консервации молока.

<sup>1</sup> Причина, по которой последующие цвета ярче, чем цвет первого порядка, когда пленка состоит из прозрачного вещества и металл имеет хорошо отражающую поверхность, дается в сносках, указанных на стр. 720.

Соли олова сильно гидролизуются и можно ожидать, что в нейтральном растворе анодное поражение в слабом месте на образующейся в воздухе пленке, покрывающей олово, не будет способствовать прохождению ионов олова в жидкость, но будет обуславливать утолщение пленки при осаждении окиси и гидроокиси. Хор показал, что местное утолщение действительно имеет место, приводя к цветам побежалости первого порядка на всей поверхности спустя 72 часа после пребывания образца в 0,1 *n* растворе хлористого калия и давая цвета более высокого порядка (указывающие на более сильное утолщение пленки) непосредственно вокруг точек, где развивается коррозия. Через определенный промежуток времени количество накопленной в этих точках кислоты станет, очевидно, достаточным для образования растворимых двухвалентных ионов олова, разрушающих пленку, так что происходит ее разрыв с образованием темных пятен. Более подробные сведения и интерпретацию изменений потенциалов, которые позволили Хору проследить рост и разрыв пленки, можно найти в оригинальной работе автора [53].

Потемнение этих мест обусловлено отсутствием отражения света от несовершенных участков поверхности. В данном случае нет необходимости постулировать наличие темных соединений олова [54].

**Медь.** В противоположность железу, для которого трехвалентные соединения в основном менее растворимы, чем соединения двухвалентного железа, соединения меди низшей степени окисления (одновалентные) растворимы хуже, чем соединения высшей степени окисления (двухвалентные). Хлористая медь, например, плохо растворима и можно ожидать, что медь, погруженная, скажем, в раствор хлористого калия, не будет подвергаться коррозии, так как любые слабые места в образующейся на воздухе пленке будут залечиваться осаждающейся хлористой медью. Действительно, медный образец, помещенный в раствор хлористого калия, хотя и показывает быстрое изменение, но в течение нескольких дней на поверхности появляется лишь окрашивание, что довольно безвредно. Это лучше всего видно после удаления образцов из электролита и их просушивания; жидкость остается свободной от осадка. При исследовании в Кембридже было обнаружено, что коррозия меди, погруженной в растворы хлористого или серноокислого калия, на ранней стадии сильно меняется в зависимости от предшествующей абразивной обработки металла. Результаты сложны, но последующее обобщение способствует выявлению типичного явления.

Изменения начинаются, как и на других металлах, в изолированных точках, которые более многочисленны около краев; однако вместо образования свободных, плохо сцепленных с поверхностью продуктов, как это наблюдается на железе и цинке, на меди появляются овальные области ярких цветов побежалости на хорошо отшлифованных образцах и грязно-коричневые пятна на грубо отшлифованных образцах. Твердая хлористая медь, образующаяся при анодной реакции, будучи трудно растворимой, превращается тут же на месте в окись меди благодаря взаимодействию со щелочью, возникающей за счет катодной реакции и растекающейся по поверхности. Таким образом, образующаяся пленка дает характерное окрашивание. Тем временем на остальной поверхности возникают более слабые цвета, которые вызваны пленками, образованными при взаимодействии ионов одновалентной меди,двигающихся через начальную пленку в жидкость со щелочью, образующейся на катоде; если это так, то это окрашивание можно рассматривать аналогично тому, которое наблюдается в районе ватерлинии на цинке или железе.

В течение этого раннего периода жидкость остается чистой, коррозионные продукты полностью прилипают к металлу. Однако спустя 3 дня появляется основной хлорид зеленого цвета двухвалентной меди, плохо прикрепленный к поверхности металла. Это соединение, вероятно, образуется при

взаимодействии кислорода с небольшим количеством хлористой меди в растворе. Благодаря этому жидкость становится мутной [55].

В только что упомянутом исследовании в Кембридже питтинг не наблюдался. Питтинг на меди довольно редкое явление; он был исследован Мейем, чьи работы заслуживают изучения. Мей описывает поверхность меди, покрытую равномерной пленкой окиси, которая местами повреждена в связи с наличием трещин на металле, скоплением небольших частиц на поверхности во время роста пленки, механических царапин и т. д. Иногда разрыв в пленке может сам залечиться с помощью образующейся на аноде твердой хлористой меди. Однако иногда хлористая медь, которая все же обладает поддающейся определению растворимостью, может диффундировать в жидкость по мере ее образования. Последняя может превращаться или в основную соль хлорной меди при окислении и гидролизе, или, возможно, в окись одновалентной меди под действием щелочи, образующейся на катоде. Если это произойдет, то залечивание пленки с помощью хлористой меди не будет иметь места и последняя будет затруднять доступ свежего кислорода к металлу, так что залечивание пленки за счет образования окислов будет теперь невозможно; таким образом, коррозия, однажды начавшись, будет распространяться<sup>1</sup> [56]. Наиболее вероятен питтинг в свежей воде, где на основной части поверхности может легко протекать катодная реакция восстановления кислорода, создавая относительно большие плотности тока в маленькой анодной области.

К несчастью, медные трубы иногда несут на своей внутренней поверхности пленки (часто почти невидимые), содержащие графит, которые остаются от смазки, применяемой при прокатке; такая пленка может служить эффективным катодом. Иногда на поверхности труб имеется особый тип окисной пленки, которая также действует как эффективный катод. В настоящее время принимаются все предосторожности на трубных заводах, чтобы контролировать атмосферу печи и, таким образом, не допустить образования науглероженных или окисных слоев; но если любой из этих слоев будет на трубе, когда ее пускают в эксплуатацию, то для некоторых вод питтинг, вероятно, разовьется.

К счастью, лишь некоторые воды дают питтинг даже при наличии слоя, содержащего графит или пленки обычного типа. Кембелл обнаружил, что большинство естественных источников воды содержит органические вещества, которые предотвращают опасность питтинга. Эти органические вещества не были изолированы, однако электрохимические опыты пригодны для их обнаружения. Оказалось, что это коллоидное вещество с частицами, несущими отрицательные заряды. Оно удаляется при обработке квасцами, причем отрицательно заряженные частицы осаждаются под действием положительных ионов  $Al^{3+}$ .

Медные трубы, даже если на них нет остатков графита и опасных окисных пленок, могут подвергаться питтингу в горячей мягкой воде некоторых болотных источников, в которых присутствует марганец. Окислы марганца осаждаются на катоде вокруг чувствительных мест, где начинается анодное поражение, поглощают дополнительный кислород из воды для образования высших окислов, которые затем будут стимулировать катодную реакцию. Если в воде имеются указанные выше вещества (Suppressor<sup>2</sup>), то питтинг не возникает, но, к сожалению, обработка квасцами, применяемая часто для такой воды по другим причинам, будет удалять эти вещества [57].

<sup>1</sup> Тот факт, что иногда залечивание с помощью твердой хлористой меди не происходит, дает основание предположить, что энергия образования подобных частиц высока; исследования условий образования различных продуктов коррозии были бы очень желательны.

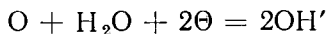
<sup>2</sup> Эти вещества (Suppressor) адсорбируются на растущих углах кристаллов окиси меди и мешают их росту, так что, вместо нескольких больших кристаллов, возникает масса маленьких, которые гораздо лучше способствуют образованию непрерывного защитного слоя.

**Распределение коррозионных пятен и язв.** Часто задают вопрос, чем обуславливаются точки, в которых развивается местная коррозия: некоторыми особенностями металла или внешним фактором — таким, как контакт с твердыми частицами. В случае, когда имеет место первое предположение, заводы, производящие трубы и другие изделия, должны постараться ликвидировать эту особенность металла и, таким образом, не допустить поражения коррозией или питтингообразования; во втором случае меры предосторожности должен принять потребитель.

Несомненно, что в ряде случаев, когда внешние условия способствуют распространению местной коррозии, именно внутренние факторы играют основную роль в определении места локализации коррозии. Хомер в своей работе по изучению коррозии стали в смеси хлорида и карбоната показал, что местная коррозия имеет тенденцию развиваться у определенных сульфидных включений (стр. 110), однако она редко бывает настолько интенсивной, чтобы ее можно было назвать питтинговой; часто процесс коррозии, начавшись в одном месте, или распространяется далее, или в целом прекращается. Вероятно, большинство пятен ржавчины, видимых на стали, помещенной на воздухе, обусловлено скоплением особого вида частиц пыли, как указывал Вернон (стр. 454).

На цинковых и алюминиевых листах, подвергнутых действию некоторых вод или солевых растворов, появлялась коррозия, которая иногда переходила в питтинг. Часто коррозионные язвы были более многочисленны на одной стороне листа. Это может быть обусловлено частицами пыли, состоящей, вероятно, из железа, меди или материала, содержащего углерод. Эти частицы осаждаются на верхней стороне листа на прокатных заводах и проникают в металл; таким образом, коррозией поражается чаще всего верхняя сторона поверхности. Однако точно не установлено, можно ли избежать питтинга или локальной коррозии, если не допустить попадания на металл этой пыли. Бесспорно, что в некоторых случаях язвы появляются случайно, их местоположение не зависит ни от каких-либо включений или от местной особенности в металле.

Рассмотрим медь или медный сплав, помещенный в воду, содержащую хлористый натрий и кислород. На поверхности возникает пленка окиси, одновалентной меди, вероятно, в результате электрохимических реакций указанных выше. Несомненно, время от времени эта пленка разрывается в некоторых местах, однако эти разрывы вскоре залечиваются. Хотя напряжения, внутренние или приложенные извне, могут иметь значение в определении участков, которые периодически разрушаются и залечиваются, они в основном не будут влиять на места возникновения питтинга. Однако, кроме ионов  $\text{Cu}^+$ , может образоваться небольшое количество  $\text{Cu}^{2+}$ . Катодная реакция



уравновешивается главным образом реакцией



но частично



Энергетическое рассмотрение подтверждает, что можно достичь такой концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ , при которой растворимость продукта основного хлорида  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (атакамит) будет превышена. Но из-за сложности формулы атакамита вероятность того, что необходимое число ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}'$  и  $\text{OH}'$  соединится таким образом, чтобы образовать устойчивые кристаллические частицы, очень мала. Это исключительное явление зависит от беспорядочных движений ионов в жидкости, и зеленый атакамит может не появляться в течение нескольких дней. Если, однако, кристаллическая частица

образовалась, то она будет расти и поддерживать низкую местную концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а также ионов  $\text{Cu}^+$ , которые должны окисляться, чтобы образовать новые ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ). Таким образом, место, где появляется такая частица, будет анодом по отношению к области, окружающей эту частицу, и коррозия, начавшись, будет развиваться, приводя к язве.

В подтверждение этих доводов, было предположено, что кристаллические частицы, образующиеся непосредственно в месте разрыва пленки, не блокируют этот разрыв. Если блокирование не произошло сразу, то маловероятно, чтобы развитие коррозионной язвы было задержано на более поздней стадии, так как для осаждения атакамита требуются ионы  $\text{OH}'$ , так же как и ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$ , и маловероятно, чтобы это осаждение происходило у основания язвы.

#### 4. Дифференциальная аэрация и мотозлектрические токи

Токи дифференциальной аэрации на частично погруженных пластинках и в каплях, нанесенных на горизонтальные пластины. Уже было установлено, что коррозия частично погруженных пластинок связана с токами, текущими между аэрируемой катодной областью у ватерлинии и анодной областью, расположенной ниже. Корректность этого объяснения подтверждается тем фактом, что эти токи измеряются с помощью различных независимых методов. Найдено, что они соответствуют скорости коррозии согласно закону Фарадея; эти методы описываются в главе XXI.

О токах в капле уже упоминалось в связи с обсуждением опытов с феррооксид-индикатором. Сейчас опишем некоторые дополнительные эксперименты, которые могут быть проведены без этого индикатора. Капля хлористого (или серноокислого) калия (или натрия), помещенная на горизонтальную стальную пластинку, вызывает коррозию в центральной (анодной) области, которая окружена катодным кольцом на периферии, не подвергнутым действию коррозии; эти области разделяются кольцом ржавчины, которая вскоре распространяется вдоль поверхности жидкости по всей центральной части капли, образуя мембрану, разделяющую жидкость и воздух. Тот факт, что этот вид коррозии действительно является следствием того, что кислород имеется в избытке на периферийной части по сравнению с центральной, где слой жидкости толще, был установлен в специальных экспериментах. Опыты были поставлены таким образом, что к периферийной части капли подавался азот, в то время как струя кислорода направлялась из сопла, помещенного над центральной частью капли; коррозионная язва в этом случае образовывалась в противоположном месте (фиг. 32), центральная непрочкорродировавшая часть была окружена кольцом ржавчины на периферии [58].

Прекрасная демонстрация электрических токов, текущих между центральной и периферийной частями капли, была проведена Блюа. Он поместил образец из железа с каплей на нем в магнитное поле и наблюдал, что капля вращается подобно тому, как вращается колесо, по спицам которого течет ток, если оно находится в магнитном поле; при изменении направления магнитного поля на противоположное капля вращалась в обратном направлении [59].

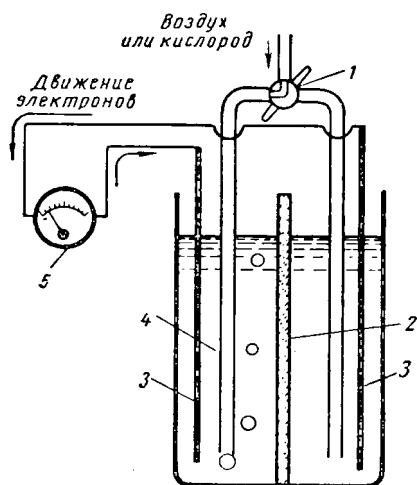
Еще раньше подобные демонстрации электрических токов в капле были проведены Бейшем и Верноном [60].



Фиг. 32. Распределение коррозии на стали в капле раствора хлористого калия:

*a* — капля находится в воздушной атмосфере; *b* — у периферии капли продувался азот, в центре кислород (места коррозии обозначены черным цветом).

**Токи дифференциальной аэрации, возникающие в разделенной перегородкой ячейке.** В Кембридже проводилась работа по изучению токов дифференциальной аэрации, возникающих между двумя электродами из одного металла, разделенными перегородками, в условиях, когда кислород в виде пузырьков продувался над одним из электродов. Нельзя утверждать, что подобные элементы дают точную модель обычного процесса коррозии, наблюдающегося, например, на пластинках, погруженных частично в электролит, поскольку анод и катод не являются смежными или компланарными. К тому же внешнее сопротивление будет определено очень высоким и внут-



Фиг. 33. Вид первоначальной ячейки, применявшейся для изучения дифференциальной аэрации:

1 — трехходовой кран; 2 — пористая перегородка; 3 — металл; 4 — раствор хлористого калия; 5 — миллиамперметр.

реннее сопротивление также, вероятно, будет необычно большим. В 1932 г. Хору удалось измерить дифференциальные токи на полупогруженной пластинке, не прибегая к разделению электродов или к введению других необычных внешних факторов; начиная с этого времени, изучение разделенных перегородкой ячеек стало иметь меньшее значение. Однако простая аппаратура, использованная в 1923 г., все еще поучительна для качественной демонстрации того, как легко могут возникнуть эти токи. Ячейка, схема которой представлена на фиг. 33, разделяется на две части с помощью пористой диафрагмы малого сопротивления; обе части ячейки заполнены одинаковым электролитом (например, раствором хлористого калия) и содержат два электрода из одинакового материала (например, цинк), присоединенных к амперметру, шкала которого имеет нулевую точку, расположенную в центре. Трехходовой кран позволяет направить поток кислорода или воздуха в одну или другую часть ячейки по желанию. По направлению тока было обнаружено, что электрод в той части ячейки, которая подвергается аэрации, является катодом; когда поток газа отводится в другое отделение, ток быстро уменьшается и меняет свое направление часто через несколько секунд.

Ранние эксперименты в Кембридже проводились с прибором, который был так сконструирован, чтобы сопротивление поддерживалось малым. Не подвергнутый аэрации анод обычно терял в весе больше, чем аэрированный катод. В ячейке, использованной Баннистром, эта потеря в весе точно соответствовала генерируемому току согласно закону Фарадея [61].

Вообще существует своего рода конкуренция между основным анодом, расположенным в неаэрированной части, и любыми местными анодами, которые могут появиться на аэрированном электроде. Если сопротивление ячейки или амперметра высоко, то эти местные элементы, возникающие в различных точках на так называемом катоде, будут вносить большую долю в общий ток. Действительно, некоторые экспериментаторы, которые время от времени решают повторить эти исследования, но не придают значения необходимости поддерживать сопротивление на низком уровне, сталкиваются с тем фактом, что аэрируемый электрод корродирует сильнее, чем электрод, не подвергающийся аэрации. Поведение электродов в этих условиях в сильной степени зависит от состояния поверхности. Использование грубо отшлифованных поверхностей в качестве катода (аэрированного электрода) более благоприятно для возникновения местных элементов, чем использование гладких поверхностей; это может быть обусловлено, как пола-

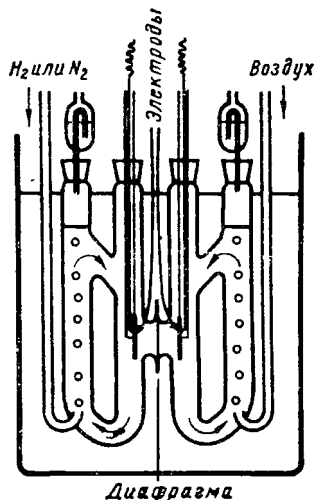


гает Вернер [62], тем, что углубления, остающиеся после шлифовки, действуют в качестве анодных участков (неаэрированные).

Положение было выяснено точно Грубичем, который использовал превосходную ячейку для изучения токов дифференциальной аэрации (фиг. 34). В этой ячейке электроды помещены близко по обеим сторонам целофановой диафрагмы; электроды с помощью двух насосов омываются движущимся раствором 0,1 *н.* хлористого натрия. С одной стороны диафрагмы пропускается кислород, а с другой — азот или водород. Как и в ранней работе в Кембридже, потеря в весе анода соответствовала приблизительно суммарному количеству кулонов, зафиксированных электрическим прибором. Суммарная коррозия (общая потеря в весе катода и анода) была постоянной во всех экспериментах. Она несомненно определялась скоростью доставки кислорода к катодным участкам на аэрированном электроде. Однако часть общей коррозии, приходящейся на неаэрированный электрод, обычно менялась в зависимости от условий и, таким образом, ток, зафиксированный электрическим прибором, также менялся с изменением условий. Например, он уменьшался, если внешнее сопротивление росло или если гладкий катод был заменен катодом с грубой поверхностью. Заслуживает изучения работа Грубича [63], который рассматривает также результаты Викерта [64]. Взгляды, отличные от взглядов Викерта, изложены Шикором [65].

**Мотоэлектрические токи.** Токи дифференциальной аэрации легко получить в разделенной перегородкой ячейке, когда оба электрода состоят из цинка или из железа. Если оба электрода медные, то при пропускании воздуха в одну часть ячейки эффект получается противоположный тому, который был получен для цинка; аэрированный электрод в этой части ячейки становится анодом. Это происходит потому, что продувание воздуха в виде пузырьков способствует размешиванию электролита и удалению слоя жидкости, содержащего ионы одновалентной меди, с поверхности металла. В результате этого возникают концентрационные элементы, в которых медь, омываемая электролитом с малой концентрацией ионов, становится анодом; те же самые результаты могут быть получены при механическом размешивании. Эти мотоэлектрические токи были изучены Мюллером [66]. Основные принципы были установлены Мак-Кейем [67]. Мотоэлектрический эффект полезен для объяснения случаев местной коррозии медных сплавов в местах, где скорость движения жидкости по отношению к металлу наиболее высока. Пример приводится на стр. 689.

Вероятно, в действительности для каждого металла наблюдается как дифференциальная аэрация, так и мотоэлектрические эффекты, но так как они действуют в противоположных направлениях, то один обычно маскируется. Для цинка, железа и, как правило, кадмия преобладает дифференциальная аэрация; для меди и иногда свинца преобладает мотоэлектрический эффект.<sup>1</sup>



Фиг. 34. Усовершенствованная ячейка для изучения дифференциальной аэрации (Грубич).

<sup>1</sup> Причину того, что размешивание, как правило, приводит к смещению потенциала для цинка в положительном направлении и для меди в отрицательном направлении, читатель лучше всего поймет, если использует графический анализ главы XXI. Можно, однако, предложить и другое простое объяснение. Когда медь погружают, например, в раствор хлористого калия, содержащий кислород, анодная реакция (переход меди в ионное состояние) должна быть сначала уравновешена катодным процессом восстановления кислорода.

Однако, при почти неподвижных условиях, где могут накапливаться ионы меди, катодная реакция может на более поздней стадии в основном заключаться в осаждении ионов меди. Если электролит находится в движении, концентрация ионов меди в слое, непосредственно прилегающем к металлу при установлении равновесного состояния, будет меньше. Потенциал, при котором катодная и анодная реакции протекают с одинаковыми скоростями, становится более отрицательным в результате этого движения. Размешивание улучшало бы доставку кислорода, но для благородных металлов, таких как медь, скорость коррозии так низка и соответствующее потребление кислорода так мало, что если условия не являются исключительно неподвижными, то мы можем считать, что концентрация кислорода вблизи электрода такая же, как и во всей массе жидкости. Иными словами, она не зависит от скорости размешивания. Следовательно, в результате размешивания потенциал должен смещаться в отрицательном направлении. Для такого активного металла, как цинк, кислород будет расходоваться в значительной степени, и в отсутствии размешивания запас кислорода в слое, прилегающем к металлу, может истощиться. Таким образом, размешивание, усиливающее доставку кислорода, повышает потенциал, при котором сумма всех возможных катодных реакций уравнивает сумму всех возможных анодных реакций. Тот факт, что при размешивании ионы цинка уводятся, мало что меняет. Если концентрация ионов цинка не становится высокой, то точная ее величина мало влияет на стационарный потенциал.

Если бы кислород имелся в избытке, то его восстановление происходило бы легче, чем растворение цинка. При отсутствии же кислорода выделение водорода имело бы место (после достижения перенапряжения) при потенциале, не отличающемся сильно от потенциала растворения цинка. Таким образом, суммарным эффектом размешивания является смещение потенциала цинка в положительном направлении.

Лакоу описал интересные результаты, полученные при вращении плоских круглых дисков в морской воде; в этих опытах точки, расположенные вблизи центра, двигаются с малой скоростью, а удаленные от центра — с большой скоростью. В случае стальных дисков внешняя, быстро движущаяся область становилась пассивной благодаря быстрому возобновлению кислорода, в то время как части, находившиеся вблизи центра, корродировали. В противоположность этому на морской латуни периферийные области сильно корродировали из-за сильного отвода ионов меди из этих областей, в то время как центральная часть оставалась относительно невосприимчивой к коррозии. Аналогичные эксперименты были описаны ранее исследователями, но часто они неверно объяснялись; утверждали, что линейная скорость, наблюдающаяся на линии раздела областей, подвергнутых и не подвергнутых коррозии, является той критической скоростью, которая необходима для предотвращения коррозии. Как показывает Лакоу, эта скорость не имеет абсолютного никакого значения. Между быстро движущимися и медленно движущимися участками должен возникать элемент дифференциальной аэрации в случае железа и мотозлектрический элемент в случае латуни; быстрое развитие коррозии в анодной области будет способствовать защите катодной области. Детальное рассмотрение этих результатов см. в работе [68].

### Прочие ссылки

Важные исследования катодного восстановления кислорода даются в работах [69].

Заслуживают внимания различные исследования продуктов коррозии [70]. Важное значение кристаллической структуры продуктов коррозии для определения скорости процесса и значение метастабильных соединений подчеркивается в работе [71]. Влияние света на ускорение коррозионных

процессов (непосредственное и косвенное) было изучено много лет назад Хаасе [72]. Недавнее исследование было проведено Лавречеком и Коркутом, которые использовали флуоресцирующий источник света. Использование этого источника снижает вероятность того, что эффект в действительности обусловлен конвекцией, возникающей при поглощении тепла [73].

Интересное графическое толкование эффекта дифференциальной аэрации опубликовано Пурбе [74].

Ранние работы по изучению токов дифференциальной аэрации и полезное объяснение их механизма дано Лайнесом [75]. Еще ранее эти токи изучались рядом ученых, большинство которых не интересовалось ими в связи с проблемой коррозии металлов. Одним из первых, кто обратил внимание на неудовлетворительное состояние теории электрохимических процессов, обусловленных действием элементов, был Марианини [76]. Прекрасная демонстрация наличия токов дифференциальной аэрации была проведена Ади [77], в то время как ячейки дифференциальной аэрации были исследованы, но неверно интерпретированы Варбургом [78]. Вероятно, первым исследователем, который применил рассматриваемый выше принцип к решению практических проблем коррозии, был Астон [79].

Можно сделать ссылку на изящное полупопулярное объяснение явления с иллюстрацией цветных фотографий в кинофильме «Коррозия в действии» Лако, Мея и Юлига (интернациональная никелевая компания).

Интересная работа была проведена в Новой Зеландии; изучалась коррозия алюминия в растворе хлорида. В алюминиевом образце высверлили отверстие и погружали его вертикально в контакте с графитовым электродом. Тяжелый анодный продукт, образовавшийся в отверстии, спускался по поверхности и коррозия распространялась вниз. Найдено, что величина pH внутри коррозионной язвы была ниже, чем где-либо. Но распределение коррозии определяется способностью концентрированного хлористого алюминия растворять окись или гидроокись. Как объяснение явления распространения коррозии это кажется вполне приемлемым, оно аналогично тому, которое объясняет распространение коррозии на цинке (стр. 111). Эта точка зрения в таком виде не объясняет причины возникновения питтинга; будущие работы должны решить, можно ли объяснить случаи локализованной коррозии, не прибегая к объяснению, данному на стр. 115. Заслуживает изучения работа [80].

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Borgmann and U. R. Evans, Trans. electrochem. Soc. 1934, 65, 249; cf. G. Bianchi, Corrosion 1958, 14, 245t.
2. W. Feinknecht (with H. Weidmann and E. Häberli), Helv. chim. Acta, 1943, 26, 1911; 1949, 32, 2294; 1950, 33, 922.
3. I. Sekerka and K. Smrček, Collect. Czech. Chem. Comm. 1957, 22, 712.
4. U. R. Evans, J. Inst. Met. 1923, 30, 239.
5. W. Feinknecht and G. Keller, Z. anorg. Chem. 1950, 262, 61.
6. U. R. Evans and T. P. Hoar, Proc. roy. Soc. (A) 1932, 137, 343.
7. U. R. Evans and C. W. Borgmann, Z. phys. Chem. (A) 1934, 146, 153, esp. p. 162.
8. U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1926, 45, 37T.
9. U. R. Evans, J. chem. Soc. 1929, p. 111, esp. p. 115.
10. U. R. Evans, Industr. engng. Chem. 1925, 17, 363.
11. U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1928, 47, 55T, esp. p. 57T.
12. U. R. Evans, J. chem. Soc. 1929, p. 111, esp. p. 124.
13. L. W. Haase, «Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbildung im Wasserfach» 1950 (Verlag Chemie).
14. G. D. Bengough, J. M. Stuart, A. R. Lee and F. Wormwell, Proc. roy. Soc. (A) 1927, 116, 425; 1928, 121, 88; 1930, 127, 42; 1931, 131, 494; 1931, 134, 308; 1933, 140, 399; G. D. Bengough and A. R. Lee, J. Iron St. Inst. 1932, 125, 285; G. D. Bengough and F. Wormwell, Rep. Corr. Comm. Iron St. Inst. 1935, 3, 123; 1936, 4, 213. J. Iron St. Inst. 1935, 131, 285.

15. U. R. Evans and R. B. Mears, Proc. roy. Soc. (A) 1934, 146, 153, esp. p. 159.
16. A. L. Downing and G. A. Truesdale, J. appl. Chem. 1955, 5, 570.
17. A. L. H. Gameson and K. G. Robertson, *ibid.* 1955, 5, 502. E. Schaschl and G. A. Marsh, Corrosion 1957, 13, 243t.
18. G. D. Bengough and F. Wormwell, quoted by U. R. Evans, «Metallic Corrosion, Passivity and Protection», 1946 edition, p. 297 (Arnold).
19. G. S. Noordhof, reported by U. R. Evans, Proc. International Congress of Pure and Applied Chemistry (London) 1947, 5, 743; U. R. Evans, Corrosion 1951, 7, 238.
20. U. R. Evans, L. C. Bannister and S. C. Britton, Proc. roy. Soc. (A) 1931, 131, 355, esp. p. 369; I. L. Rosenfeld and K. A. Khigalova, Doklady Akad. Nauk CCCP, 1955, 104, 876.
21. U. R. Evans and D. Eurof Davies, J. chem. Soc. 1951, p. 2607.
22. G. D. Bengough and O. F. Hudson, J. Inst. Met. 1919, 21, 59. G. D. Bengough, J. M. Stuart and A. R. Lee, Proc. roy. Soc. (A) 1927, 116, 425; 1928, 121, 88.
23. J. R. Churchill, Trans. electrochem. Soc. 1939, 76, 341; G. Bianchi, Corrosion et Anticorrosion, 1957, 5, 146.
24. U. R. Evans, Industr. engng. Chem. 1925, 17, 363, esp. p. 370; «Corrosion of Metals» 1926 edition, p. 108 (Arnold).
25. J. E. O. Mayne, reported by U. R. Evans, «Metallic Corrosion, Passivity and Protection» 1946 edition, p. 353 (Arnold).
26. E. A. G. Liddiard and P. E. Bankes, J. Soc. chem. Ind. 1944, 63, 39. Cf. F. J. Liverseege and A. W. Knapp, *ibid.* 1920, 39, 27T.
27. O. Bauer and E. Wetzel, Mitt. Mat. Prüf. Amt. 1916, 34, 347; O. Bauer and G. Schikorr, Mitt. Mat. Prüf. Anstalten, Sonderheft 1936, 28, 69. G. Schikorr, Korros. Metallsch. 1940, 16, 181.
28. G. Miles, J. Soc. chem. Ind. 1948, 67, 10.
29. H. Ingleson, Water Pollution Res. Tech. Paper No. 4 (1934); Analyst 1938, 63, 546; 1940, 65, 403; J. C. Thresh, J. F. Beale and E. V. Suckling, «Examination of Waters and Water Supplies» 6th edition, edited by E. W. Taylor (Churchill); esp. p. 244, 550, 551.
30. P. Delahay, M. Pourbaix and P. van Rysselberghe, J. electrochem. Soc. 1951, 98, 57.
31. R. K. Hart, Trans. Faraday Soc. 1957, 53, 1020; cf. H. Reather, C. R. 1948, 227, 1247; J. D. Keller and F. Edwards, Metal Progr. 1948, 54, 35, 195.
32. D. Altenpohl, Aluminium 1957, 33, 78.
33. D. Altenpohl, Aluminium 1955, 31, 10, 62; 1957, 33, 78; Metalloberfläche 1955, 9, A118; Metall 1955, 9, 164.
34. J. M. Bryan, J. Soc. chem. Ind. 1950, 69, 169; G. H. Bailey, J. Inst. Met. 1913, 9, 79.
35. U. R. Evans, J. chem. Soc. 1929, pp. 92, 111.
36. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 1935, 31, 1668, esp. p. 1675.
37. C. Benedicks and R. Hården, Arkiv för Fysik 1951—52, 3, 407; Rev. Métall. 1948, 45, 9.
38. U. R. Evans, Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys (Inst. Met.) 1947—48, p. 291; Symposium on Properties of Metallic Surfaces (Inst. Met.) 1952—53, p. 253; A. Faerden, *ibid.* p. 275. U. R. Evans, Hothersall Memorial Lecture, Trans. Inst. Met. Finishing. 1957, 31, 139.
39. U. R. Evans, Trans. electrochem. Soc. 1930, 57, 407, esp. p. 414; S. C. Britton and U. R. Evans, *ibid.* 1932, 61, 441, esp. p. 454.
40. C. E. Homer, Rep. Iron St. Inst. Corr. Comm. 1934, 2, 225, esp. fig 88. Cf. G. Chaudron, Helv. chim. Acta 1948, 31, 1553, esp. fig 5, p. 1562.
41. U. R. Evans, J. chem. Soc. 1929, p. 111, esp. p. 112.
42. U. R. Evans, J. chem. Soc. 1929, p. 111, esp. p. 117.
43. U. R. Evans, Metal Ind. (Lond.) 1926, 29, 481.
44. T. E. Larson and R. V. Skold, Corrosion 1958, 14, 285t.
45. J. R. Baylis, Met. Chem. Eng. 1925, 32, 874.
46. K. R. Butlin, M. E. Adams and M. Thomas, Nature 1949, 163, 26.
47. C. Edeleanu and U. R. Evans, Trans. Faraday Soc. 1951, 47, 1121.
48. U. R. Evans, J. chem. Soc. 1929, p. 111, esp. p. 115.
49. U. R. Evans, Chem and Ind. (Lond.) 1926, p. 211, esp. p. 213.
50. F. C. Porter and S. E. Hadden, J. appl. Chem. 1953, 3, 385. Cf. O. Sverepa, Werkst. u. Korrosion 1958, 9, 533.
51. P. M. Aziz, J. electrochem. Soc. 1954, 101, 120; Corrosion 1957, 13, 536t.
52. U. R. Evans, J. chem. Soc. 1929, p. 115; G. Schikorr, Mitt. Mat. Prüfungsanstalten 1933, Sonderheft 22, p. 22.
53. T. P. Hoar, Trans. Faraday Soc. 1937, 33, 1152.
54. S. C. Britton, Priv. Comm., June 22, 1952.
55. U. R. Evans, J. chem. Soc. 1929, p. 111, esp. p. 118; W. Feitknecht and W. Schütz, Rev. Métallurg. 1955, 52, 327.
56. R. May, J. Inst. Met. 1953—54, 82, 65.

57. H. S. Campbell, J. Inst. Met. 1950, 77, 345; Trans. Faraday Soc. 1954, 50, 1351; J. appl. Chem. 1954, 4, 633; Proc. Soc. Water Treatment and Examination 1954, 3, 100.
58. U. R. Evans, Korros. Metallsch. 1930, 6, 173.
59. F. Blaha, Nature 1950, 166, 607.
60. E. Baisch and M. Werner, Bericht über Korrosionstagung 1931, 1, 84, 87.
61. U. R. Evans, J. Inst. Met. 1923, 30, 239 esp. pp. 263, 267; U. R. Evans, L. C. Bannister and S. C. Britton, Proc. roy. Soc. (A) 1931, 131, 355, esp. p. 360.
62. M. Werner, Werkst. u. Korrosion, 1952, 3, 347, esp. p. 349.
63. H. Grubitsch, Monatshefte für Chemie 1955, 86, 752.
64. K. WICKERT, Metalloberfläche 1950, 4, A181; 1951, 5, A94, A96; H. Wiehr and E. Jaap, Werkst. u. Korrosion 1950, 1, 299; 1957, 8, 6.
65. G. Schikorr, Metalloberfläche 1951, 5, A93, A96; see also M. Werner, Werkst. u. Korrosion 1952, 3, 347; F. Tödt, ibid. 1950, 1, 244; G. Masing, ibid. 1950, 1, 433.
66. W. J. Müller and K. Konopicky, Sitzungsberichte Akad. Wien Math. Klasse, Abteilung IIb, Supplement, 1929, p. 79.
67. R. J. McKay, Trans. electrochem. Soc. 1922, 41, 201, 213; J. F. Thompson and R. J. McKay, Industr. engng. Chem. 1923, 15, 1114; U. R. Evans, J. Inst. Met. 1923, 30, 239, esp. p. 270; G. D. Bengough and R. May, ibid. 1924, 32, 81, esp. p. 138.
68. F. L. LaQue, Corrosion 1957, 13, 303t.
69. P. Delahay, J. electrochem. Soc. 1950, 97, 198, 205; Corrosion 1951, 7, 146; P. van Rysselberghe, J. M. McGee, A. M. Gropp, R. D. Williams and P. Delahay, Corrosion 1950, 6, 105; G. Bianchi and B. Rivolta, La Chimica e l'Industria, 1954, 36, 358.
70. W. Feitknecht and G. Keller, Z. anorg. Chem. 1950, 261, 61; J. E. O. Mayne J. chem. Soc. 1953, p. 129; A. Fricke, Th. Schoon and W. Schröder, Z. phys. Chem. (B) 1941, 50, 13.
71. W. Feitknecht, Schweiz. Arch. angew. Wiss. 1952, 18, 368; «Korrosion VIII» (1954—55), p. 35 (Verlag Chemie).
72. L. W. Haase, Z. Elektrochem. 1930, 36, 456; C. O. Bannister and R. Rigby, J. Inst. Met. 1936, 58, 227.
73. B. Lovrěček and E. Korkut, Werkst. u. Korrosion 1957, 8, 277.
74. M. Pourbaix, «Revue de l'Ecole polytechnique de l'Université libre de Bruxelles» 1950, Nos. 5, 6.
75. W. Lynes, J. electrochem. Soc. 1951, 98, 3C; 1956, 103, 467.
76. E. Marianini, Ann. Chim. Phys. 1830, 45, 28.
77. R. Adie, Edinburgh New Phil. J. 1845, 38, 99; Phil. Mag. 1847, 31, 350.
78. E. Warburg, Wiedemanns Annalen der Physik u. Chemie 1889, 38, 321.
79. J. Aston, Trans. Amer. electrochem. Soc. 1916, 29, 449.
80. T. Hagyard and J. R. Santhiapillai, J. appl. Chem. 1959, 9, 323.
-

## ГЛАВА V

### РАСТВОРИМЫЕ ИНГИБИТОРЫ

**Введение.** Основным условием для протекания непрекращающейся электрохимической реакции является необходимость того, чтобы и анодные и катодные продукты реакции были легко растворимыми. Раствор, содержащий соль, которая образует нерастворимое соединение или при анодной, или при катодной реакциях, будет, очевидно, замедлять коррозию; такая соль называется анодным или катодным ингибитором. Однако замедление иногда наблюдается и в электролите, о котором заранее известно, что продукты электродных реакций растворимы, и не всегда легко предсказать, будет ли то или иное соединение обуславливать коррозию или пассивность.

Заметим, что, даже, если заранее установлены ингибирующие свойства вещества, можно принести больше вреда, чем пользы, если добавить его в недостаточном количестве; иногда скорость коррозии может превысить ту, которая устанавливается в отсутствие ингибитора. В таких случаях коррозия, сконцентрировавшись в ограниченной области, может стать очень интенсивной; особенно опасной может быть коррозия у ватерлинии.

Вещество в зависимости от концентрации ускоряет или замедляет коррозию. Даже кислород, который в обычных условиях является мощным ускорителем коррозии, может действовать как ингибитор, если он присутствует в высоких концентрациях, или непрерывно доставляется быстро движущейся водой. Другие ингибиторы эффективны только в присутствии кислорода.

Покрытие при адсорбции части поверхности может увеличить скорость снабжения кислородом некоторых мест, так что кислород действует как ингибитор, тогда как в отсутствие «адсорбирующегося ингибитора» он ускорял бы процесс коррозии; это может объяснить, почему защитная пленка на металле часто является по существу окислом, хотя для успешного замедления необходимо присутствие некоторых органических соединений.

### ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТОРМОЖЕНИЯ КОРРОЗИИ ИНГИБИТОРАМИ

**Действие на железо капель различных солевых растворов.** В главе IV было разъяснено, почему электрохимическая коррозия опасна в тех случаях, когда и анодные, и катодные продукты легко растворимы. На том же основании можно утверждать, что коррозия будет слабее, если один из продуктов плохо растворим. Справедливость этого утверждения была доказана в ранней работе по изучению коррозии в каплях, помещенных на горизонтальную поверхность шлифованной стали. Несмотря на простой характер этой работы, ее результаты в достаточной мере важны, и мы приведем краткую сводку.

Каждое из чисел, приведенных в табл. 9, представляет среднее значение измерений, проведенных с четырьмя (или более) каплями; отдельные измерения, проведенные в наиболее короткий промежуток времени (5,5 час.), дают блестящее подтверждение сделанным предположениям, но эксперименты, длившиеся дольше 24 час., дают значительное отклонение, поэтому мы их

Таблица 9

Коррозия стали под единичными каплями диаметром около 1 см при 29° С в мг

Электролит	Время в час.		
	5,5	18,5	24,0
Дистиллированная вода . . . . .	0,26	0,74	0,99
0,1 н. KCl . . . . .	0,65	1,98	—
0,1 н. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,74	2,10	—
0,1 н. KNO <sub>3</sub> . . . . .	0,78	2,35	—
0,1 н. 0,033 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	0,005*
0,1 н. ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	0,18
0,1 н. NiSO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	0,68

\* Среднее значение из пяти экспериментов.

опускаем. Это отклонение, очевидно, обусловлено распыливанием капли из-за действия щелочи, образующейся при катодной реакции на краях, характер которого меняется от капли к капле. Подробно см. литературу [1].

Заметим, что три калиевые соли (хлорид, сульфат и нитрат), анодные и катодные продукты которых растворимы, давали коррозию большую, чем дистиллированная вода, из которой приготовлены растворы. Сернокислый же цинк вызывает меньшую коррозию, чем дистиллированная вода; в этом случае образуется плохо растворимый катодный продукт или гидроокись, или окись цинка, и, фактически, вся область (особенно периферийная часть) покрывается плотно прилегающим серым осадком, содержащим железо и цинк. Этот осадок образовался, вероятно, при частичном взаимодействии гидроокиси цинка с солями железа, которые появляются при медленной анодной реакции. В связи с образованием осадка протекание катодной реакции на поверхности затруднялось, так как толстый слой гидроокиси цинка служил плохим проводником для электронов и затруднял доступ кислорода к любому из потенциально возможных участков на металле. Сернокислый никель вызывал гораздо большее поражение, чем сернокислый цинк, вероятно, потому, что катодный осадок содержал металлический никель, так же как гидроокись или окись; металлический никель служил эффективным катодом. Двухзамещенный фосфат натрия, который образует плохо растворимый анодный продукт (фосфорнокислое железо), в пяти случаях из шести не давал видимого изменения металлической поверхности, но образовывал едва заметное количество железа в электролите, который оставался чистым; однако в шестом случае появлялась значительная коррозия, вероятно, потому, что капля случайно была помещена в точке, исключительно чувствительной к коррозии. Однако, как было найдено позже, ингибиторное действие фосфатов сложнее, чем мы только что объяснили. Этот вопрос рассматривается на стр. 130.

**Два класса ингибиторов.** Сернокислый цинк и фосфат натрия можно рассматривать как ингибиторы коррозии для железа. Различают катодные ингибиторы (например, сернокислый цинк), которые замедляют катодную реакцию, и анодные ингибиторы (например, фосфат натрия), которые подавляют анодную реакцию. Одно время этому разграничению придавали большое значение, так как думали, что катодные ингибиторы хотя и менее эффективны, чем анодные, но являются «безопасными» в том отношении что они не способствуют локализации коррозии, а стало быть увеличению ее интенсивности, когда она не подавляется.

Вследствие этого были разработаны методы определения характера торможения химическими соединениями электродных реакций и классификация ингибиторов на катодные и анодные. В настоящее время известно, однако, что положение более сложное (стр. 156); на это указывается в литературе [2]. Дальнейшие взгляды на механизм действия солей цинка в качестве ингибиторов коррозии изложены в работе [3] \*.

**Природа защитного слоя.** В случае катодного ингибитора вещество, замедляющее процесс коррозии, обычно является видимым и его можно собрать и подвергнуть анализу. Совсем необязательно, чтобы оно состояло из одного соединения, так как часто начальный катодный продукт взаимодействует с анодным продуктом. Так, например, раствор сернокислого цинка образует не белую гидроокись цинка, а упомянутый выше осадок серого цвета. Аналогичным же образом сернокислый магний или бикарбонат кальция, несомненно, замедляет катодную реакцию в результате осаждения гидроокиси магния или карбоната кальция, которые, однако, вскоре превращаются в зеленые осадки, содержащие железо, позже они становятся светло-коричневыми (стр. 91).

С другой стороны, анодные ингибиторы обычно образуют тонкие пленки, которые невидимы, когда они прочно сцеплены с металлом, но становятся видимыми, если их отделить от металлической поверхности (например, при растворении металла под пленкой в растворе йода). Одно время предполагали, что пленки, образующиеся на железе в фосфате натрия, состоят из фосфата железа. Однако Мейн и Ментер, которые исследовали изолированную от металла пленку методом Вернона, основанном на применении спиртовых растворов йода (стр. 715), показали, что ее состав более сложен. Когда в качестве раствора брали 0,1 н.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , содержащий растворенный кислород (железо находилось в электролите двое суток), исследование пленки методом дифракции электронов показало, что пленка почти целиком состоит из окислов кубической модификации (или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , или  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , или соединения серии твердых растворов, крайними членами которых являются выше названные окислы). В случае 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  окисел кубической модификации снова был основным, но были найдены относительно большие частицы  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вкрапленные в окисную матрицу. Невидимые пленки, образующиеся на железе, которое погружалось в борат натрия или бикарбонат

---

\* Существует мнение, что замедление катодной реакции не происходит и что так называемые катодные ингибиторы просто увеличивают сопротивление между катодом и анодом. В случае, если читатель придерживается этого мнения, можно указать три пути, по которым плотно прилегающий к поверхности металла осадок может влиять на протекание катодной реакции.

1. Вязкий пористый осадок, который не препятствует протеканию анодной реакции, может тем не менее затруднить доступ кислорода и, таким образом, повлиять на катодную реакцию. Экспериментальное подтверждение было получено при изучении токов, возникающих между двумя одинаковыми электродами, покрытыми видимыми вязкими осадками в условиях, когда один из электродов очищался от осадка [4].

2. Катодные реакции протекают преимущественно в определенных каталитически активных точках, о чем может свидетельствовать тот факт, что при коррозии в кислотах выделение пузырьков водорода наблюдается обычно на ограниченном числе точек.

При коррозии в нейтральных солевых растворах кривые катодной поляризации, характеризующие зависимость тока от потенциала, являются часто прямолинейными. Это указывает на то, что измеренная катодная поляризация представляет, в основном, омическое падение потенциала  $IR$  вблизи каталитически активных точек (если бы такое омическое падение потенциала  $IR$  отсутствовало, то прямая линия была бы получена лишь для зависимости потенциала от логарифма тока). Если теперь каталитически активные точки покрыть соединением, которое не имеет электронной проводимости, то катодная реакция должна переместиться к другим точкам, где энергия активации больше, и результатом будет увеличение поляризации и, следовательно, уменьшение силы протекающего тока.

3. Даже в случае, когда нет особо благоприятных для протекания катодной реакции точек, покрытие части поверхности осадком приводит к уменьшению поверхности тех участков, которые благоприятны для протекания катодной реакции, что увеличивает плотность тока, а стало быть, и поляризацию. Результатом эффекта будет снижение скорости коррозии.



натрия в присутствии воздуха, также состояли из окисла кубической модификации.

В этих экспериментах, первоначально образующуюся на воздухе пленку сначала удаляли с помощью соляной кислоты в замкнутом сосуде. После этого кислота заменялась раствором, содержащим замедлитель без доступа воздуха. Кислород, однако, присутствовал в ингибирующем растворе.

Наличие кислорода является, действительно, необходимым условием для того, чтобы полностью подавить коррозию в растворе фосфата натрия; Прайер и Коэн обнаружили, что при pH выше 7,25 фосфат натрия (0,1 M) не вызывал коррозии в присутствии воздуха, но вызывал заметную коррозию (с выделением, вероятно, водорода в качестве продукта катодной реакции), когда жидкость была тщательно деаэрирована<sup>1</sup>. Подробно см. литературу [5].

Железо может находиться в растворе гидроокиси натрия в присутствии кислорода, не испытывая видимых изменений. Невидимая пленка, которая образовывалась на поверхности железа в этих условиях и препятствовала дальнейшему развитию коррозии, исследовалась с помощью дифракции электронов: основным составляющим был окисел кубической модификации. Можно предположить, что образование окисла кубической модификации является характерной чертой защитной пленки. Это совсем не удивительно, так как, будучи образован или при непосредственном окислении, или другим путем<sup>2</sup> этот окисел может продолжить кристаллическое строение металла. Для такой пленки менее вероятен процесс ее разрыва по сравнению с пленкой, состоящей из других соединений (будь то  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или гидроокись), которые образуют прерывистую структуру. Предположение, что пленки окисла кубической модификации продолжают строение нижележащего металла, подтверждается изучением пленок, полученных на прокатанном железе, которое было погружено в хромовокислый калий; эти пленки после отделения обнаруживают «преимущественную ориентацию», вероятно, унаследованную от нижележащего слоя металла (стр. 49). Кроме того, картина, получаемая с пленок, удаленных с поверхности металла, является более четкой по сравнению с той, которая получается с помощью метода отражений из тех же самых пленок, когда они все еще находятся на металле. Это подтверждает ту мысль, что на границе контакта с металлом строение пленки должно мало отличаться от строения металла [6].

**Механизм замедления в присутствии кислорода.** На стр. 99 было показано, что на железе, вращающемся в воде, содержащей кислород, не является заметной коррозии, которая имела бы место в неподвижных условиях. Невидимой защитной пленкой является, вероятно,  $\gamma$ -окись трехвалентного железа или, возможно, магнетит. Поведение образца зависит главным образом от случайных явлений в наиболее чувствительной точке (возможно, что это место, где атомы необычно удалены друг от друга). Если скорость доставки кислорода к этому месту такова, что это рыхлое вещество может превратиться (любым способом) в окись быстрее, чем ионы могут переходить в электролит, то коррозия, вероятно, будет предотвращена; если, однако, кислород поступает слишком медленно для того, чтобы предупредить переход катионов железа в электролит, то доставка кислорода к этой области только ухудшит положение, так как при этом будут потребляться

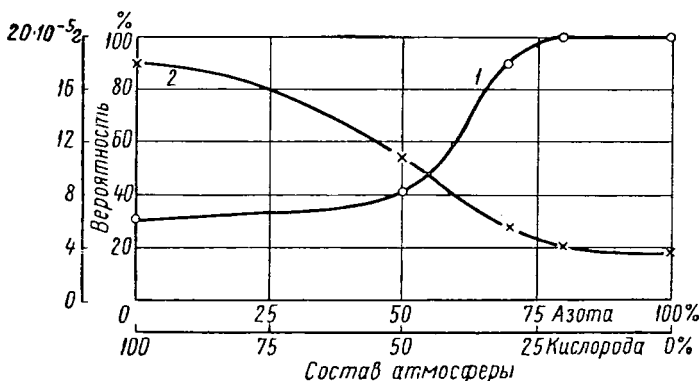
<sup>1</sup> Одно время велись бесполезные споры о том, что именно: фосфат или кислород нужно считать истинным ингибитором; однако ясно, что необходимы оба. Ни одно из этих веществ в отдельности не может предотвратить коррозию.

<sup>2</sup> Майн, Менгер и Прайер считают, что в случаях, когда пленка имеется на металле до его погружения в гидроокись натрия, в слабых местах пленки под действием анодной реакции образуется гидроокись двухвалентного железа, которая потом превращается в кубический окисел.

электроны при катодной реакции, что ускорит процесс перехода металлических ионов в электролит с анодных участков. Таким образом, кислород, который должен играть роль ингибитора, если на поверхности металла нет высокочувствительного участка, может способствовать развитию коррозии, если такой участок имеется.

Это было обнаружено Миерсом, который проводил статическое исследование действия капель чистой воды или сильно разбавленного раствора хлористого калия, помещенных на железо и окруженных смесью газа, содержащей кислород и азот в различных пропорциях. Результаты приведены на фиг. 35. Число капель, которые вызывали коррозию, уменьшалось с увеличением содержания кислорода в газовой смеси, в то время как скорость коррозии в капле, вызывающей коррозию, возрастала [7].

Легко понять поэтому, почему образец остается не затронутым коррозией в условиях вращения, когда имеется сильный доступ кислорода в дистиллированной воде, и подвергается коррозии в неразмешиваемом электролите.



Фиг. 35. Вероятность возникновения и условная скорость развития коррозии железа под каплями дистиллированной воды в атмосфере, содержащей кислород и азот (Миерс и Эванс):

1 — вероятность коррозии; 2 — потеря в весе под одной каплей, вызвавшей коррозию.

Если вода содержит хлористый натрий, то это способствует появлению более растворимого анодного продукта. Эта соль также увеличивает проводимость электролита, что создает благоприятные условия для прохождения тока на большие расстояния. Таким образом, кислород, достигая участков, отдаленных от места, чувствительного к коррозии, может сильно влиять на катодную реакцию, что, в свою очередь, увеличивает скорость анодной реакции в чувствительном месте. Оба фактора затрудняют процесс ингибирования при быстрой доставке кислорода; однако исследование, проведенное в Теддингтоне, при чрезвычайно высоких скоростях движения воды показало, что кислород может быть замедлителем даже в присутствии хлоридов [8].

Если вместо хлористого натрия взять раствор фосфата натрия, то легко замедлить коррозию и в неразмешиваемых электролитах. Это происходит потому, что потенциальный анодный продукт (фосфат железа) восстанавливает разрывы в пленке окисла и быстро покрывает всю основную часть поверхности. Доставка кислорода в данном случае благоприятствует защите не только потому, что она обуславливает миграцию ионов фосфата к чувствительным точкам (аноды), но также потому, что она способствует образованию окисла кубической модификации на второстепенных чувствительных точках, которые должны были бы быть защищены фосфатом. Таким образом, фосфат и кислород, действуя вместе, предотвращают коррозию; обнаружено,

что пленка в основном является окислом кубической модификации, но содержит вкрапление гидратированного фосфата трехвалентного железа, вероятно, образованного в тех точках, где коррозия началась бы в отсутствие фосфата.

Тот факт, что фосфорнокислое железо гидратировано и образуется фосфат трехвалентного железа (чаще, чем двухвалентного), говорит в пользу того, что вещество образуется с внешней стороны разрыва в пленке, откуда ионы могут уйти<sup>1</sup>.

Количество фосфата в пленке было изучено в Оттаве с помощью меченых атомов. Фосфат был обнаружен на железе, погруженном в раствор двузамещенного или трехзамещенного фосфата ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), но первый раствор давал большее количество фосфата железа в виде  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; первоначальную воздушную пленку удаляли методом травления в 0,2 н.  $\text{HCl}$  в течение 15 сек.; количество фосфата было больше, чем в случае, когда пленка не удалялась. Это легко понять. Присутствие большого количества фосфата означало, что гидратированный фосфат трехвалентного железа образует осадки более толстые, чем окисел. Это означает, что гидратированный фосфат железа обладает более слабыми защитными свойствами, чем окисел; поэтому этот слой должен достигнуть большей толщины перед тем, как начнется процесс замедления его собственного роста. Аналогичное заключение сделал Прайер при изучении пленок, образованных в растворах гидроокиси натрия; он считает, что пленка окисла кубической модификации содержит включения гидратированного окисла, представляющие вкрапления в местах разрыва. Дальнейшие доказательства, часть из которых основана на измерении потенциала, можно получить в оригинальной литературе [9].

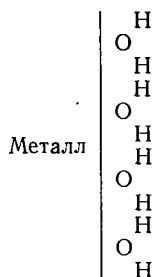
Концентрация кислорода, необходимая для замедления, зависит от концентрации гидроксильных ионов. В исследованиях, проведенных в Вашингтоне, воде сообщалось определенное значение pH с помощью гидрата окиси натрия (или двуокиси углерода). Исследование велось при различных концентрациях кислорода. При любом фиксированном значении pH увеличение концентрации кислорода вызывало увеличение скорости коррозии до максимума, а затем ее ослабление. Для высокого значения pH максимум достигается при меньшей концентрации кислорода, чем для низкого pH [10].

**Влияние анионов на процесс замедления коррозии.** Хотя защитная пленка, образуемая почти всеми ингибиторами, состоит в основном из окисла, основной защитный анион имеет решающее значение в определении того, разовьется ли коррозия или будет иметь место ее замедление. Как правило, трудно замедлить процесс коррозии в присутствии хлоридов и легко — в присутствии анионов, образующих с металлами плохо растворимые соли. Растворимость, однако, не может быть единственным определяющим фактором; сульфат алюминия легко растворим, и все же окисная пленка образуется на алюминии, подвергающемся анодному окислению в серной кислоте (стр. 225).

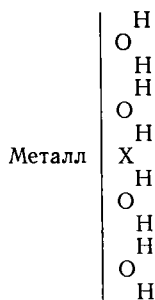
Представим образец металла, погруженный в разбавленный водный раствор соли. Основными частицами являются молекулы воды, нейтральные как целое, которые передвигаются почти хаотически, даже если между анодными и катодными участками течет коррозионный ток; однако каждая молекула обладает положительно и отрицательно заряженными частями, и если молекула при своем кинетическом движении случайно проходит возле анодной области, то под действием градиента потенциала она принимает такую ориентацию, что кислородная часть будет к металлу ближе, чем водородная. Таким образом, при свободном движении в электролите молекулы воды будут

<sup>1</sup> Важность этого наблюдения будет видна на стр. 144.

возле анодных участков располагаться в виде частично ориентированного слоя, который можно изобразить следующим образом:



Этот водный слой является наиболее совершенным в сильно разбавленных растворах. Когда анионы присутствуют в любой заметной концентрации, они будут двигаться к анодной области в большей степени, чем от нее; так как каждый из анионов как целое имеет отрицательный заряд, то они будут вытеснять молекулы воды, которые не имеют заряда. Вытеснение может легко происходить, если анион состоит из единичного атома с добавочным электроном, например  $\text{Cl}^-$ ; но анион может быть и более сложным, таким как  $\text{OH}^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Обозначим такой ион через X, теперь картина будет такая:



Для любого обычного металла анион X, который достиг металлической поверхности в анодной точке, не может двигаться дальше. Передача тока через эту поверхность может поэтому осуществляться металлическими катионами, двигающимися в противоположном направлении; имеем две возможности:

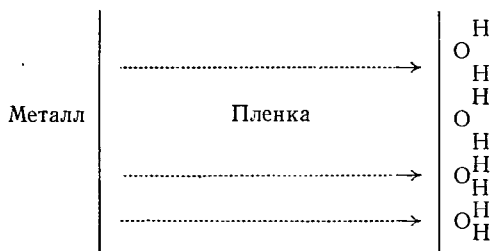
1. Металл может переходить в раствор в виде гидратированных катионов, образуя растворимую соль; однажды начавшись, этот процесс может продолжаться так, что металл будет подвергаться коррозии.

2. Катионы металла могут двигаться наружу в промежутки между атомами кислорода в слое, вытесняя из молекул воды соответствующее количество ионов водорода; это может вызвать такое же перемещение зарядов, но твердый окисел или гидратированный окисел при этом остаются на металле. Когда будет сформирован ионный слой окисла или гидроокиси, то молекулы воды будут присоединяться к нему, образуя второй слой окиси или гидроокиси. Процесс затем будет повторяться до образования пленки, достаточно толстой для того, чтобы препятствовать дальнейшему передвижению катионов наружу.

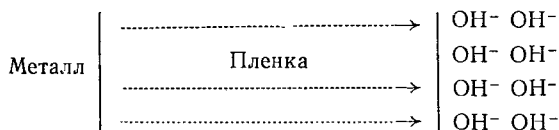
В любом месте, где строение пленки несовершенно, она будет достигать большей толщины перед прекращением своего роста; цвета побежалости, возникающие на металле, погруженном в солевой раствор, содержащий ингибитор и обладающий почти полными защитными свойствами, являются теми местами, где пленка несовершенно (возможно из-за дефектов в струк-

туре основного металла). В этих местах пленка достигает толщины, характерной для слоев, вызывающих цвета побежалости, в то время как на остальной части поверхности пленка невидима. Такие окрашенные кольца замечены на ряде металлов (на алюминии в отсутствие ингибитора, как указано на стр. 116). Одно время считали, что на железе вещество, вызывающее эти цветные кольца, состоит из гидроокисей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{FeO}(\text{OH})$ , но, вероятно, что они состоят из  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Коэн обнаружил с помощью рентгеновских лучей  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в случае, когда цветные кольца появились при добавлении незначительных количеств нитрита к воде, содержавшей следы хлоридов; такой же окисел, вероятно, образуется и при использовании других ингибиторов [11].

Если катионы, переходящие в электролит, поступают от ориентированных молекул воды, то мы можем получить или гидроокись, или окись. Предположим, что металл двухвалентен, тогда каждый ион  $\text{Me}^{2+}$ , который переходит из пленки в промежутки между атомами кислорода, принадлежащими молекулам воды, должен вытеснить два иона водорода; если они оба вытесняются из одной и той же молекулы воды, то мы получим окисел; если они вытесняются из разных молекул воды, то можно ожидать появления гидроокиси. Эксперименты подтверждают образование безводного окисла; возможно, что он утолщается благодаря катионам, движущимся наружу через пленку (как указано стрелками) к местам, расположенным между ионами кислорода:



В щелочном растворе слой ионов  $\text{OH}^-$ , прилегающий непосредственно к поверхности металла, является, благодаря отрицательному заряду ионов, более совершенным, чем слой, состоящий из молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , присутствующих в почти нейтральном электролите. В этом случае при вытеснении водорода из ионов  $\text{OH}^-$  возле металла остается ион  $\text{O}^{2-}$  (этот ион вместе с катионами  $\text{Me}^{2+}$  в промежуточных местах дает новый ряд окисла), в то время как любой вытесненный ион  $\text{H}^+$  присоединяет  $\text{OH}^-$ , образуя молекулу воды. Это образование окисной пленки будет продолжаться до тех пор, пока она не будет достаточно защитной, чтобы предотвратить дальнейшее движение катионов наружу.



Необходимо подчеркнуть, что в то время как вытеснение  $\text{H}^+$  из слоя молекул воды приводит к образованию окисной или гидроокисной пленки, вытеснение  $\text{H}^+$  из слоя ионов  $\text{OH}^-$  может привести только к образованию окисной пленки. Так как окисная пленка, как правило, более защитна, чем гидроокисная, то это может быть одной из причин, объясняющих лучшие защитные свойства щелочных растворов, хотя пониженная раствори-

мость вещества пленки в щелочной жидкости также играет немаловажную роль.

Соли, содержащие кислород, представляют новые возможности, так как в этом случае могут присутствовать не только устойчивые анионы, но при некоторых условиях и катионные группы. Это лучше всего продемонстрировать на примере действия кислот. Азотная кислота, которая в разбавленных растворах и растворах средней концентрации дает ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  и обладает всеми свойствами сильной кислоты, иногда ведет себя при высоких концентрациях как основание  $[\text{NO}_2]\text{OH}$ ; катионная группа  $\text{NO}_2^+$  действительно присутствует в электролите, особенно, если также присутствует серная кислота<sup>1</sup>. Подобные катионные группы присутствуют в соединениях серы и хрома и образуют основу для таких соединений как  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , которые умеренно устойчивы в отсутствие воды, и для взаимодействия их с водой с образованием соляной и серной или хромовой кислот требуется достаточное количество времени. В нейтральных растворах сульфатов или хроматов, где основными ионами, содержащими S или Cr, являются  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{CrO}_4^{2-}$ , малые количества  $[\text{SO}_2]^{2+}$  или  $[\text{CrO}_2]^{2+}$  существуют очень непродолжительное время.

Рассмотрим теперь железо, помещенное в раствор хроматов; под действием градиента потенциала ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  будут перемещаться к анодным участкам; их положительно заряженные группы, вероятно, будут удалены от металла. В этом случае возможной реакцией будет перемещение группы  $\text{CrO}_2^{2+}$  к ближайшей паре молекул воды с образованием хромовой кислоты  $\text{CrO}_2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$ . Два протона, вытесненные из молекул воды, направ-

ятся к следующей паре молекул воды, расположенной дальше от металла; такое движение протонов идет в направлении к катодным участкам. Кислород будет оставаться на металле у анодных участков, образуя слой окисла.

Катодной реакцией может быть восстановление кислорода, когда имеются ионы  $\text{H}^+$ , или, если кислород отсутствует, восстановление хроматов. В последнем случае в пленке можно обнаружить окись хрома; в работах, выполненных в Теддингтоне (стр. 715), было показано, что в отсутствие кислорода в пленке находится больше хрома, чем когда кислород присутствует.

Механизм пассивации с помощью хроматов рассмотрен далее, на стр. 228.

Переход металлических катионов в электролит с образованием раствора металлической соли единственно возможен, когда катионы могут существовать вместе с анионами, как в случае раствора хлористого натрия. Когда наличие металлических катионов несовместимо с присутствием анионов, тогда участки, которые бы в другом случае подверглись коррозии, вероятно, защищаются некоторыми твердыми соединениями, и коррозия, таким образом, прекращается. Как уже было установлено, железо, помещенное в обычный раствор фосфата натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), содержащий кислород, покрывается окисной пленкой с включением фосфата железа (стр. 130). Аналогично на железе, помещенном в раствор хромовокислого калия, возникает окисная пленка, содержащая небольшие количества хрома, так как пребывание в растворе  $\text{Fe}^{2+}$  несовместимо с  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Хор показал, что добавление хромо-

<sup>1</sup> Ион  $\text{NO}_2^+$ , вероятно, выполняет функции нитрирующего агента, когда «смешанная» кислота (азотно-серная) действует на органическое соединение. Основной характер азотной кислоты проявляется при образовании соли перхлората  $\text{NO}_2\text{ClO}_4$ .

Подробно об этих соединениях и ионах, присутствующих в азотной кислоте см. в литературе [12].

вокислого калия к раствору сернокислого двухвалентного железа приводит к образованию осадка, содержащего трехвалентное железо и трехвалентный хром [13].

**Вероятность появления коррозии и пассивность.** В случаях, рассмотренных выше, указывалось, что вероятность того, будет ли развиваться коррозия или металл окажется пассивным, зависит от того, какая из двух возможных реакций будет преобладать: или металлические ионы будут переходить в раствор, давая растворимую соль (активная коррозия), или же будет преобладать процесс образования пленки, приводящий к пассивности. В условиях, близких к равновесным, возможно протекание лишь одной из этих двух реакций, другая же является невозможной — такое положение удобно проследить по диаграммам Пурбе. Большинство металлов в слабокислых растворах будет подвергаться коррозии, давая растворимые соли, но в слабощелочных растворах металлы становятся пассивными, благодаря возникновению на их поверхности пленки. В нейтральных растворах пленка вначале может расти, однако в результате потребления ионов  $\text{OH}^-$  электролит подкисляется и позднее могут поэтому возникнуть условия, благоприятные для развития коррозии. В тех точках, где атомы металла неестественно сильно удалены друг от друга, окисная пленка растет быстрее всего (часто наблюдаются кольца цветов побежалости, но они могут появиться не только этим путем); таким образом, электролит может в некоторых местах заметно подкислиться, что сделает условия благоприятными для образования растворимой соли. Как показали Хор на олове и Эделеану на алюминии (стр. 115, 118), в результате этого появляются коррозионные язвы или участки, покрытые продуктами коррозии.

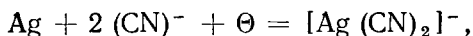
Если, однако, с помощью внешнего источника тока подвергнуть металл анодной поляризации, то в связи с наличием достаточного количества подводимой энергии станет возможным протекание любой из двух реакций. Возможность протекания анодной коррозии или процесса образования пленки будет при этом определяться не изменением свободной энергии, а необходимой энергией активации; таким образом, здесь может иметь место реакция, которая не протекает в условиях, близких к состоянию равновесия. Как уже было указано, алюминиевый электрод, подвергнутый в серной кислоте анодной поляризации, может покрываться пленкой окиси алюминия, несмотря на образование растворимого сернокислого алюминия. Такие случаи рассмотрены в главе VII.

Теперь мы можем рассмотреть, почему трудно получить защитную окисную пленку в растворе, содержащем ионы хлора в значительных количествах. Нет нужды делать предположения относительно адсорбции. Вполне законно ожидать, что ионы хлора, двигаясь под действием градиента потенциала к местам, где обычно начинается анодное растворение, будут, благодаря своим отрицательным зарядам, рассеивать слой ориентированных молекул воды, которые в целом являются нейтральными, и, таким образом, способствовать возникновению неблагоприятных условий для образования пленки. Однако есть полное основание считать, что силы адсорбции также играют роль. Пионтелли установил, что хлор-ионы и другие анионы влияют как на катодную, так и на анодную реакции; ионы, которые ускоряют катодные реакции, часто существенны и для ускорения анодных процессов; он связал их влияние со способностью к деформированию.

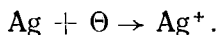
Прайер рассматривает влияние размера ионов и их заряда на прохождение катионов через окисную пленку алюминия. Ионы хлора, будучи малыми по размеру и отрицательно заряженными, создают сильные местные электрические поля в местах, где они концентрируются и, таким образом, способствуют прохождению ионов алюминия через пленку; они также создают в пленке дефекты такого характера, которые необходимы для движения ионов. Ионы свинцовых мыл, хотя они и несут заряд, очень велики, и создаваемое

ими электрическое поле гораздо слабее; таким образом (это является спорным), свинцовые мыла служат ингибиторами, если только в электролите не присутствуют хлориды; концентрация хлорида, равная 5 мг/л, достаточна, чтобы разрушить пассивное состояние [14].

**Случаи, когда возможно образование сложных анионов.** До сих пор мы считали, что различные анионы, достигнув анодных участков поверхности под действием преобладающего градиента потенциала, могут свободно уйти от нее в результате теплового движения. Однако некоторые анионы, достигнув поверхности, будут задержаны здесь специфическими силами адсорбции. Например, хорошо известно, что ионы  $\text{CN}^-$  прочно связаны с поверхностью, и тот факт, что они «отравляют» некоторые реакции служит доказательством этого. Маловероятно, чтобы ион  $\text{CN}^-$ , который достиг, например, поверхности серебра, мог один уйти. Если, однако, он покинет поверхность, то захватит и серебро в виде  $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$ . Таким образом, становится возможной новая анодная реакция

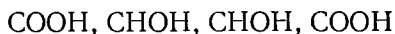


которая осуществляет такое же перемещение зарядов, как и простая реакция

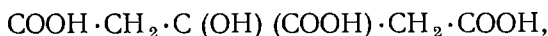


Однако, между этими двумя типами анодной реакции существует различие; в первом случае отрицательные ионы движутся против направления градиента электрического потенциала, тогда как во второй реакции положительные ионы движутся по направлению градиента. В результате для данного отклонения от равновесного потенциала первая реакция будет происходить реже, чем вторая; реакция, в которых участвуют комплексные анионы, более «поляризованы», чем реакции с простыми катионами. Тем не менее, ясно, что сильная адсорбция не всегда приводит к замедлению процесса и может иногда благоприятствовать коррозии.

Другим интересным примером является случай таких кислот, как например винная кислота



или лимонная кислота



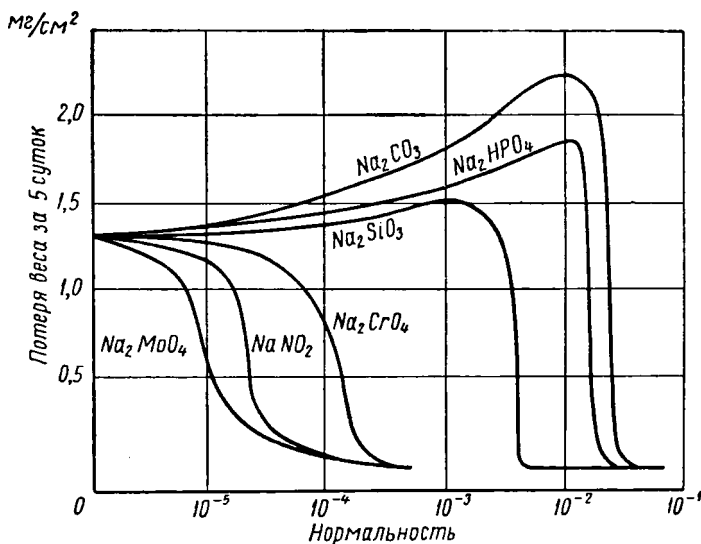
в которых гидроксильные группы могут удерживать анионы, которые, однажды достигнув поверхности под действием электрического градиента, будут прочно закреплены на ней. Имеются два возможных процесса: удаление органического аниона вместе с присоединенным металлом с образованием сложного аниона или удаление радикала с оставлением кислорода, как в случае хромата. Вероятность того, какой из этих процессов будет иметь место, зависит от относительных сил химических связей, которые разрываются при образовании сложных анионов (процесс ведет к коррозии) или при образовании окислов (процесс ведет к пассивности). Не зная сил связей, трудно что-либо предсказать, однако известны случаи, когда эти кислоты или их соли могут или ускорить, или предотвратить коррозию.

#### ОБРАТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НЕДОСТАТОЧНОМ КОЛИЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА

**Стимулирование и интенсификация коррозии.** Кривые, полученные Прайе-ром и Коэнном (фиг. 36), которые показывают действие растворов с различными концентрациями ингибиторов, ясно говорят о том, что в некоторых случаях введение недостаточного количества ингибиторов сильно увеличивает общую коррозию. Однако скорость коррозии внезапно падает после достижения критической концентрации ингибитора. Причина увеличения коррозии может быть выяснена. Скорость коррозии зависит в основном от скорости



доставки кислорода к катодному участку и, если большая часть образца не подвергается коррозии (ингибитор имеется в количестве немного меньшем критической концентрации), то эта область благоприятна для катодной реакции, так что процесс анодного поражения будет сильно ускоряться. Так как, кроме того, коррозия теперь концентрируется на малом анодном участке, вместо того, чтобы распространиться по большой поверхности (как это было бы в отсутствие ингибитора), то интенсивность процесса, т. е. скорость коррозии на единицу пораженной поверхности увеличивается даже больше, чем общая коррозия. Увеличение интенсивности коррозии при недостаточной концентрации ингибитора было установлено в исследованиях, проводившихся в Кэмбридже в 1925 и 1927 гг., в то время как измерения Миерса



Фиг. 36. Влияние концентрации различных ингибиторов на коррозию железа (Прайер и Коэн).

в 1935 г. показали, что в некоторых случаях даже общая коррозия может увеличиваться (стр. 132). Тогда считали это увеличение общей коррозии как нечто исключительное. Кривые Прайера и Коэна 1953 г. показали, что увеличение общей коррозии является более обычным явлением, чем предполагали ранее [15].

Положение усугубляется тем, что коррозия, начавшись на отдельном ограниченном участке, преимущественно протекает в этом месте, что обуславливает быстрое проникновение коррозии в глубь металла. Это происходит потому, что волдырь, который образуется на пораженном участке, мешает ингибитору подойти к металлу в месте, где он более всего необходим. Если, например, погрузить железо в смесь фосфата и хлористого натрия, в которой содержание фосфата недостаточно для полного предотвращения коррозии, так что коррозия развивается на чувствительном участке, то вскоре запасы фосфата в этом месте будут исчерпаны, и вдоль поверхности, разделяющей внешний объем электролита ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaCl}$ ) от объема в коррозионной язве ( $\text{FeCl}_2 + \text{NaCl}$  без фосфата) появится мембрана из фосфата железа. Эта мембрана препятствует доступу ингибитора к пораженной части поверхности<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Сорнхил указывает на то, что когда количество ингибитора ограничено, то оно постепенно расходуется так, что коррозия, будучи сначала местной, постепенно становится общей; это уменьшает опасность возникновения питтинга. Коррозионные наросты иногда заполнены студенистым или пористым веществом, через которые ионы легко проходят. Он считает, что

Для того чтобы избежать опасность интенсификации коррозии, нужно выбрать ингибитор, который не образует мембрановидного коррозионного продукта. Пальмер обнаружил, что если фосфат двухвалентного железа способствует мембрановидному типу осаждения, то фосфат трехвалентного железа образует кристаллическую зернистую форму вещества. Он нашел, что в смесях фосфатов и хроматов, которые способны окислить двухвалентное железо до трехвалентного, коррозия менее локализована и лучше распределена. Это явилось важным достижением, хотя в более поздней работе было показано, что этот метод не совсем надежен, так как вероятность осаждения желаемого (зернистого) продукта коррозии и нежелательного (мембрановидного) зависит от многих факторов. Другие попытки были сделаны с фосфатно-хроматными смесями.

Калер отдает предпочтение смеси конденсированного фосфата и хроматов, которая предотвращает образование питтинга; принципы создания подобных смесей могут быть различными [16]. См. также метод Райда на стр. 164 этой книги.

Локализации коррозии при недостаточных концентрациях ингибитора можно не допустить, если использовать определенные органические ингибиторы. Бензоат натрия, использованный как ингибитор в Теддингтоне под руководством Вернона, обладает тем ценным свойством, что любое поражение не концентрируется неизменно в нескольких ограниченных областях. Вормвелл установил, что если добавить бензоат в недостаточной концентрации, то коррозия будет общей и равномерной. Натриевые соли ряда других органических кислот также приводят к тому, что вода становится некоррозионно-активной; натриевые соли коричной кислоты и *m*-нитроциннамат при 1%-ной концентрации защищают поверхность серого чугуна, обработанного на станке, а также оцинкованное железо. 1%-ный раствор бензоата не защищает ни железо, ни чугун. 0,5%-ный раствор бензоата защищает сталь; замедлению процесса коррозии способствует движение воды, однако ингибирование прекращается, если значение pH снижается ниже 6. Хлориды и сульфаты ослабляют защитное действие ингибиторов (это справедливо для большинства ингибиторов). В ряде случаев необходимая концентрация органических ингибиторов высока, но некоторые вещества являются перспективными; *o*-нитрогидроциннамат обеспечивает защиту при концентрации 21 мг/л. Это указывает на то, что он более эффективен, чем другие замещенные бензоаты или даже хроматы [17].

Органические ингибиторы, которые, как подчеркивали Прайер и Коэн (стр. 139), требуют присутствия кислорода, в основном образуют пленку окисла кубической модификации. Измерения, выполненные Брашер и Стовом с помощью меченых атомов, подтвердили наличие в пленке небольшого количества бензоата, но его гораздо меньше по сравнению с количеством хрома, обнаруженным в пленке, возникающей на железе после погружения в раствор хромата [18].

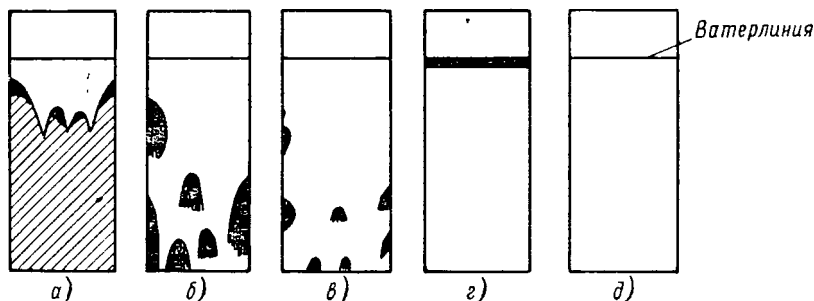
Действие этих органических ингибиторов не вполне ясно. Можно предположить, что органические ионы и молекулы легко адсорбируются на металлической поверхности в некоторых точках и затем оставляют их в таком положении, что всегда некоторая часть поверхности покрыта; в любой момент только свободная часть поверхности может покрыться окислом под влиянием присутствующего кислорода, так что малые концентрации кислорода в непо-

оболочка опасна только тогда, когда она пропускает  $\text{Cl}^-$ , а не  $\text{PO}_4^{3-}$ . Однако, даже если ион  $\text{PO}_4^{3-}$  проникнет через диафрагму, он будет быстро осажден присутствующими ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , что приведет к утолщению диафрагмы и помешает  $\text{PO}_4^{3-}$  достигнуть металла в пораженной точке.

Даже диафрагмы, пропускающие  $\text{PO}_4^{3-}$ , оказываются потенциально опасными, если они препятствуют смешиванию избыточных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  с объемом жидкости.

движных условиях должны оказывать такое же действие, как высокие концентрации или быстрое вращение (см. сноску на стр. 172).

Другим возможным объяснением является то, что ингибиторы увеличивают проводимость электролита и, таким образом, позволяют развиваться процессу катодного восстановления кислорода на расстоянии от слабого участка, что способствует увеличению плотности анодного тока. Если имеются хлориды или подобные им ионы, то это просто приведет к увеличению скорости коррозии, но если данная соль увеличивает проводимость, не катализируя анодную реакцию, то потенциал может подняться до такого значения, когда становится возможным наступление пассивности. При этом образуется пленка за счет протекания одной из двух возможных реакций, которые уже упоминались; органические натриевые соли могут обладать требуемыми качествами. Такое объяснение было выдвинуто Ханкоком и Майном. Необходимо упомянуть более общее положение, выдвинутое Стерном, который счи-



Фиг. 37. Влияние все увеличивающейся концентрации ингибитора на коррозию:

а — общая коррозия; б — коррозия на ограниченной площади; в — местная коррозия; г — коррозия у ватерлинии; д — пассивность.

тает, что ингибиторы оказывают влияние на ток местных элементов благодаря анодной поляризации металла до потенциалов, при которых наступает пассивность [19].

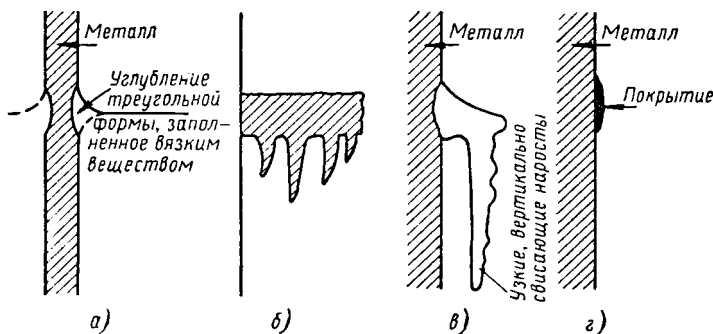
Другие органические вещества, которые действуют в качестве замедлителей в ваннах для кислотного травления, рассматриваются на стр. 375.

**Коррозия у ватерлинии в присутствии ингибиторов.** Раствор, содержащий коррозионно-активную соль (например, хлористый натрий), и ингибитор (например, фосфат или карбонат натрия), добавленный в количестве, недостаточном для того, чтобы полностью подавить коррозию, вызывал интенсивную коррозию в ряде мест на пластинчатом образце, например в местах дефектов поверхности или точках, расположенных на краях образца или около него. Если общая коррозия контролируется катодным процессом, то сочетание большой катодной поверхности и маленькой анодной приводит к интенсивной коррозии и быстрой потере толщины. Однако особенно быстро коррозия развивается вдоль ватерлинии на образце, частично погруженном в неразмешиваемый электролит, или по краям капли, помещенной на горизонтальную поверхность.

Действие, которое оказывают увеличивающиеся добавки карбоната натрия к раствору хлористого натрия на развитие коррозии на частично погруженных в электролит пластинках, показано на фиг. 37. Малые добавки просто уменьшают площадь коррозии, большие ограничивают коррозию в нескольких точках, из которых она распространяется медленно, а еще большие количества, при добавлении которых можно было бы ожидать полное прекращение коррозии, приводят к развитию ее вдоль ватерлинии. Тонкие пластинки могут подвергнуться перфорации у ватерлинии за время, в течение которого в хлористом натрии без карбоната не наблюдается никакой

серьезной потери толщины. При определенной достаточной концентрации ингибитора коррозия может полностью прекратиться, но эта необходимая концентрация значительна. Вблизи критической концентрации ингибитора наблюдается сильная невоспроизводимость результатов.

Некоторые образцы совершенно не подвергаются коррозии, в то время как на других, которые случайно имеют особо чувствительный к коррозии участок на уровне мениска, будет развиваться интенсивная коррозия, начинающаяся в этом месте, но обычно распространяющаяся с образованием канавки вдоль всей ватерлинии. Для предотвращения коррозии требуется большой избыток ингибитора. Пиирс, который проводил свои опыты в 0,017 М хлористом натрии, обнаружил, что ингибитор, добавленный в количестве, превышающем 0,08 М, не предотвращал коррозии у ватерлинии для большинства образцов; такой же результат получался, если в качестве ингибитора брали карбонат натрия, двузамещенный фосфат натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ),



Фиг. 38. Интенсивная коррозия у ватерлинии:

(а, в и г — вид сбоку; б — вид спереди).

гидроокись натрия или хромат калия [20]. При коррозии у ватерлинии в хлорид-карбонатной смеси образуется углубление треугольной формы (фиг. 38, а). За верхней искривленной поверхностью в виде блестящей темно-коричневой мембраны находится электролит, нижняя же часть стороны треугольника менее уплотнена. Углубление треугольной формы заполнено вязким веществом, а металл, образующий третью сторону треугольника, обычно значительно уменьшается в толщине. Соли двухвалентного железа, образующиеся внутри треугольника, выходят наружу и свисают в виде узких вертикальных полос (фиг. 38, б). Иногда они образуют отдельные выступы или трубки, ограниченные прочной мембрановидной гидроокисью, образующиеся вдоль поверхности, которая разделяет две области, где ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  соответственно находятся в избытке (фиг. 38, в)\*. Если у ватерлинии образуется треугольное углубление, то коррозия на этом уровне будет, вероятно, продолжаться, так как даже если ингибитор и проникнет в треугольное углубление, то он будет немедленно осажден имеющимися в избытке солями железа. Если, однако, ингибитор имеется в значительном избытке, то иногда образуется блестящий осадок непосредственно в контакте с металлической поверхностью. Ниже такого плотно прилегающего

\* Целесообразно упомянуть здесь о пустотелых свисающих трубках, которые наблюдались в Теддингтоне, хотя это и не относится к эффектам у ватерлинии. Недавние исследования поведения железа в быстро текущей теплой воде (55° С), содержащей бикарбонат кальция в количестве, недостаточном для полного замедления коррозии, обнаружили образование особых полых свисающих трубок, состоящих из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и (или)  $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ ; их диаметр около 0,15 мм, толщина стенок 0,02 мм. Длина их иногда достигает 9 см. Очевидно, что соли двухвалентного железа, образующиеся на анодном участке, уносятся потоком в виде тонких нитей, которые взаимодействуют с массой жидкости, имеющей более высокую концентрацию кислорода и большее значение рН. При этом образуется одна из этих красивых трубочек [22].

слоя коррозии может не быть, если она слаба; этот блестящий осадок лучше виден, если в качестве ингибитора взять не карбонат, а силикат [21].

Другие ингибиторы (фосфаты, гидроокиси или хроматы) дают аналогичные эффекты в присутствии хлоридов. Думали, что силикат натрия менее других способен вызывать локализованную коррозию, во всяком случае при низких концентрациях хлоридов; однако разница невелика.

Ванадат натрия — ингибитор, который никогда не получит распространения на практике, — обнаружил в лабораторных условиях ряд интересных свойств. При концентрациях, недостаточных для полного прекращения коррозии, появлялось большое число маленьких, круглых коррозионных язв. При добавлении ингибитора к 0,1 М хлористому калию Сорнхил получил следующие результаты [23]:

От 0 до 0,0025 М	ванадат натрия	Общая коррозия
0,0085 М	»	Коррозия более локализована
0,025 М	»	Перфорация у ватерлинии и питтинг
0,050 М	»	Питтинг
0,50 М	»	Почти полная пассивность

**Причины коррозии у ватерлинии.** На частично погруженном образце присутствие ингибитора может обусловить интенсивную коррозию как раз под ватерлинией — в области, которая остается пассивной, если в раствор хлористого натрия не добавлять ингибитора. Пассивность металла вблизи ватерлинии в простом растворе хлористого натрия обусловлена образованием катодного продукта (гидроокись натрия), который сам по себе является ингибитором. В любом чувствительном к коррозии участке, расположенном в области ватерлинии, железо не переходит в электролит в виде растворимого хлорида. Оно превращается на поверхности в окись или гидроокись, залечивая таким образом дефекты на поверхности. Если, однако, электролит содержит ингибитор, то нельзя ожидать особой невосприимчивости к коррозии именно у ватерлинии <sup>1</sup>.

Это, однако, не объясняет того факта, что коррозия у ватерлинии более интенсивна, чем где бы то ни было. В 1938 г. Шикор в частном письме высказал предположение, что мениски действуют как недоступные щели, куда ингибитор не может легко поступать; незначительные, чувствительные к коррозии участки в этой области не могут залечиться и в них развивается коррозия, хотя такие же незначительные чувствительные участки, расположенные в нижней части образца (куда ингибитор попадает легче), будут легко залечены. Тщательное изучение этого вопроса Пиирсом подтвердило объяснение Шикора; оказалось, что вероятность разрушения была максимальной при наиболее узких менисковых щелях (их форма может меняться в зависимости от наклона образца). Пиирс также устранил некоторые возражения против теории Шикора, которые одно время считались серьезными <sup>2</sup>. Однако он считает, что в некоторых случаях накопление хлоридов, которые мигрируют по направлению к любому первоначально возникшему аноду и накап-

<sup>1</sup> В этом случае общая коррозия будет мала и ассимиляция кислорода происходит медленно, так что кислород будет поступать к погруженной части поверхности в достаточном количестве.

<sup>2</sup> Коррозия имеет место, если максимальная скорость доставки ингибитора меньше, чем скорость образования ионов металла в результате анодной реакции в отсутствие ингибитора. Сокращение фронта диффузии к чувствительному участку у конца менисковой щели будет, несомненно, снижать скорость доставки ингибитора, однако в такой же степени будет уменьшаться скорость миграции ионов, так как любое сокращение сечения, независимо от его геометрической формы, будет увеличивать сопротивление диффузии и электрическое сопротивление по той же причине. Таким образом, вероятность разрушений в точке, расположенной в мениске, будет точно такой, как в любой другой. Пиирс, однако, обнаружил, что особая чувствительность точек в менисковой области имеет место только в том случае, если на металле есть пленка (например, железо, нагретое до температуры, вызывающей цвета побежалости) или если электролит содержит соединения, образующие пленку (например, ингибитор). Если

ливаются легче в менисковой щели, чем где бы то ни было, также играет важную роль [24]. Работы Пиирса показали, что коррозия у мениска под действием раствора, содержащего недостаточные концентрации ингибитора, аналогичны другим типам щелевой коррозии, которые рассматриваются на стр. 196—200. Херш изучает поведение участков над мениском, которые часто покрыты очень тонкой пленкой электролита и, кажется, играют роль в катодной реакции [25].

Образование неподвижной ватерлинии иногда имеет место на объектах промышленных предприятий в периоды консервации, так как даже в условиях полного заполнения, например, котлов водой могут возникнуть воздушные карманы. Однако ватерлиния не всегда может находиться на том же самом уровне во время последовательных периодов остановки объектов и, если металл имеет достаточную толщину, то коррозия может распространиться до того, как произойдет серьезное уменьшение его толщины. Таким образом, на практике опасность, связанная с коррозией у ватерлинии в воде, содержащей недостаточные концентрации ингибитора, гораздо меньше, чем можно было бы ожидать, основываясь на лабораторных экспериментах с тонкими сечениями металла.

**Определение способности обработанного электролита замедлять или вызывать коррозию.** Ханкок и Майн разработали интересный метод испытания солевого раствора, к которому добавлен ингибитор. Они подвергают железо анодной поляризации очень малой плотностью тока ( $10 \text{ мка/см}^2$ ).

Если жидкость содержит достаточное количество ингибитора для того, чтобы предотвратить развитие коррозии в течение длительного времени без наложения внешнего тока, то потенциал вскоре повысится до 0,8 или 0,9 по водородной шкале; если концентрация ингибитора недостаточна и электролит все еще коррозионно-активен, то потенциал упадет до отрицательных значений; около критической концентрации потенциал может сначала увеличиться, а потом упасть. Более высокие или более низкие плотности тока дают аналогичный эффект, но изменение происходит быстрее или медленнее. При применении этого метода для определения свойств электролита в масштабе большого предприятия необходимо, однако, помнить, что там, где вероятность коррозии мала для маленькой площади, она может быть велика для большой поверхности (см. стр. 823). Таким образом, для практических целей в электролит необходимо добавить значительно больше ингибитора по сравнению с теми концентрациями, которые в лабораторных опытах вызывают указанные выше смещения потенциалов [26].

#### ХРОМАТЫ И НИТРИТЫ

**Ингибиторы, содержащие кислород.** Если замедляющее действие кислорода в условиях вращения обусловлено доставкой кислорода к чувствительным к коррозии местам, то можно ожидать, что более растворимые вещества, обладающие окислительными свойствами, окажутся эффективными. Это, действительно, было обнаружено для случаев слабощелочных и иногда нейтральных условий. Это не всегда относится к сильноокислым электролитам, в которых большинство окислителей увеличивают коррозию в связи с протеканием новой катодной реакции; вместо выделения водорода

есть пленка, то ионы должны проникать через поры в ней, так что добавочное сопротивление мениска мало по сравнению с тем, которое создают поры. Эти сопротивления соединены последовательно, и первым, ввиду небольшой величины, можно пренебречь. Таким образом, сокращение фронта диффузии вблизи мениска не оказывает влияния на скорость образования ионов. Ингибиторам, однако, нужно достичь только основания поры; это подтверждает тот факт, что пленка, образованная на железе в фосфате натрия, содержит гидратированный фосфат трехвалентного железа (стр. 133). Вследствие сокращения площади диффузии скорость доставки ингибитора сильно снизится. Поскольку скорость доставки ингибитора к точке в мениске уменьшается, а потребность в ингибиторе остается такой же, вероятность коррозии увеличивается

происходит восстановление окислителя, что обеспечивает более высокую э. д. с.

Хроматы и нитриты часто используются в качестве замедлителей коррозии. Они являются окислителями, но их замедляющие свойства, по-видимому, непосредственно не определяются окислительной способностью.

Пертехнаты (такие как  $\text{KTeO}_4$ ), как было обнаружено Картледжем, исключительно эффективны при концентрациях от 5 до 10 мг/л, хотя судя по их окислительно-восстановительным потенциалам, они являются менее сильными окислителями, чем хроматы; перманганаты, которые являются сильными окислителями, и перхенаты (их формулы аналогичны формуле пертехнатов) являются плохими ингибиторами; действительно, первый часто способствует развитию коррозии. Таким образом, необходимо рассмотреть другие факторы, отличные от окислительной способности. Молибдаты и фольфраматы, как показал Робертсон, действуют как ингибиторы, но в этом случае, как показали Прайер и Коэн, необходимо присутствие воздуха. Хроматы и нитриты являются замедлителями независимо от того, имеется воздух в электролите или нет, но концентрация нитрита, необходимая для замедления, ниже в присутствии кислорода [27].

Железо остается чистым и не подвергается коррозии в воде, содержащей хромат или нитрит, но если также присутствуют хлориды, то количество ингибитора должно быть увеличено; недостаточные добавки хромата к раствору хлорида часто приводят к появлению интенсивной местной коррозии, особенно по краям и у ватерлинии, а общая коррозия может увеличиваться (см. ниже).

**Строение пленок, образованных хроматами.** Основной составной частью невидимой пленки, обнаруженной на железе после его погружения в раствор хроматов, является окисел кубической модификации [28]. Наличие в пленке хрома было установлено при химическом исследовании снятой с металла пленки, а также с помощью метода меченых атомов [29].

На первый взгляд, кажется, что измерения различных исследователей находятся в противоречии и состояние поверхности может играть важную роль. Как было замечено в ранней работе Хора, количество хрома, несомненно, зависит от того, какое время образец предварительно подвергался действию воздуха, причем количество хрома было наименьшим при длительном пребывании образца на воздухе. Недавнее исследование в Теддингтонской химической лаборатории показало, что это количество растет с увеличением времени погружения металла в раствор хромата. Исследователи в Теддингтоне считают, что рост пленки, начавшийся на воздухе, продолжается при погружении металла в раствор хромата, причем рост происходит по тому же закону, но с другой постоянной скоростью. Они обнаружили, что содержание хрома в пленке больше, если в растворе имеется кислород, чем в его отсутствие. Объяснение дается на стр. 136 [30].

Оказалось, что невидимая защитная пленка, образованная нитритами на железе, является окислом железа кубической модификации. Коэн, который изучал и химические, и магнитные свойства, обнаружил  $\gamma$ -окисел ( $\text{Fe}^{3+}$ ) при высоких концентрациях нитрита и магнетит при низких концентрациях (100 мг/л) в отсутствие кислорода. В присутствии хлорида появляются включения  $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; они обнаруживаются в электронном микроскопе; их появление сопровождается уменьшением защитных свойств, что подтверждается тем фактом, что при добавлении хлорида потенциал становится менее благородным и менее постоянным [30].

Есть много общего между нитритами и хроматами в отношении их «замедлительной» силы, однако необходимо указать на одно отличие. Нитриты в результате катодного восстановления образуют аммиак — растворимое вещество, которое само может оказывать замедляющее действие, если оно не уносится быстро потоком воды; в случае хромата при восстановлении

не образуется растворимого ингибитора, хотя некоторые ученые придают значение твердым соединениям хрома, которые иногда появляются в результате катодной реакции.

**Причины, обуславливающие свойства хроматов замедлять коррозию.** Тщательное изучение поведения железа в растворах хромата, содержащего радиоактивные изотопы, было проведено Козном и Бекком. Авторы измеряли изменение концентраций хромата в электролите и количество хрома, появляющегося в пленке, и подтвердили, что образование пленки происходит в два этапа: первый — это образование относительно растворимой гидроокиси двухвалентного железа, которая сама непосредственно не защищает металл, но при превращении ее в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в непосредственном контакте с металлом, она может образовать защитную пленку.

Козн считает, что железо, помещенное в воду (независимо от того, присутствует или отсутствует хромат), образует гидроокись двухвалентного железа с выделением водорода; если хромат отсутствует, то гидроокись железа переходит в электролит и часто превращается растворенным кислородом на расстоянии от металла в ржавчину, не обладающую защитными свойствами. Если хромат присутствует, то превращение в защитную окись трехвалентного железа будет происходить непосредственно на металлической поверхности. Измерения Козна количеств хрома и железа, имеющих в пленке, подтвердили, что основной функцией хроматов является окисление окиси или гидроокиси двухвалентного железа до окисла трехвалентного железа, хотя они не исключают возможности одновременного протекания других реакций. Пассивность обуславливается пленкой толщиной, по крайней мере, в  $100 \text{ \AA}$ , содержащей около 25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , остальная часть состоит из  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [32].

Если присутствует кислород, то он способствует окислению гидроокиси двухвалентного железа, что объясняет результаты, полученные Брашер и ее группой в Теддингтоне; при этих измерениях было обнаружено (также методом меченых атомов), что в пленке содержится меньше хрома, если в электролите присутствует кислород. Если скорость доставки кислорода так высока, что образование защитной окисной пленки трехвалентного железа происходит без участия хроматов (это может иметь место при экспериментах с вращающимися электродами), то хрома в пленке не будет. Если железо подвергнуть действию воздуха до погружения его в раствор хромата, то требуется меньшее количество хрома для того, чтобы восстановить слабые места в образующейся на воздухе пленке и увеличить ее до таких размеров, когда утолщение ее происходит медленно по сравнению с тем количеством хрома, которое требуется для образца, который вначале практически свободен от пленки, образованной на воздухе. Это объясняет ранние результаты Хора так же, как и измерения в Теддингтоне. Геришер, комментируя результаты, полученные Козном и Бекком, замечает, что пленка, образующаяся на железе в чистом растворе хромата, приближается по строению к пассивной пленке, имеющейся на хромистой стали; в обоих случаях он приписывает высокую коррозионную стойкость чрезвычайно низкой растворимости слоев смешанных окислов [33].

Может оказаться ценным рассмотрение несколько отличного механизма действия. Как указано в главе VII, покрытие алюминия оксидной пленкой при анодировании в хромовой кислоте под действием высокой внешней электродвижущей силы может быть объяснено тем, что в результате образования  $(\text{CrO}_2)^{2+}$  группы из каждого аниона  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  (которые под действием градиента потенциала сосредоточены у металла) появляются ионы кислорода, которые образуют окисел с ионами алюминия,двигающимися через пленку наружу. Вполне резонно поставить вопрос: не является ли окисная пленка, образующаяся на погруженном в раствор железе и без включения внешней электродвижущей силы, просто анодным продуктом местного эле-



мента, в котором катодная реакция протекает на внешней поверхности той же самой растущей пленки. При этой катодной реакции хромат будет восстанавливаться (возможно до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), если кислород присутствует в недостаточном количестве, что объясняется наличием хрома в пленке. Если в электролите имеется кислород, то, согласно принципу уменьшения свободной энергии, он будет восстанавливаться скорее, чем хромат. Таким образом, можно объяснить, почему в исследованиях, проведенных в Теддингтоне, содержание хрома в пленке падало при увеличении содержания кислорода в электролите.

На этом основании также можно объяснить, почему ряд исследователей, ранее работавших с открытыми сосудами, совсем не обнаружили хрома в пленке.

Эта теория также объясняет почему соли, которые являются ингибиторами в большей степени благодаря образованию окисной пленки, чем пленки из нерастворимых соединений, представляют собой вещества, которые содержат кислород в анионе вместе с катионным радикалом (хромил, бензил, ацетил и т. д.). Эти радикалы достаточно устойчивы для того, чтобы переместиться неизменными к ближайшим молекулам воды, оставляя свой кислород на металле; соединения такие, как хлористый хромил, хлористый сульфурил, хлористый бензол, хлористый ацетил существуют; они взаимодействуют с водой, давая соответствующие кислоты. Имеется небольшое сомнение в том, что эти радикалы достаточно устойчивы для того, чтобы осуществлялся переход, указанный выше.

Если читатель пожелает рассмотреть это альтернативное объяснение для случая хроматов, то он может найти термодинамические и электрохимические данные для различных реакций, указанных выше в работе [34]. Причины противоречивого поведения пертехнатов (которые являются более сильными ингибиторами, чем хроматы), и перманганатов (оба являются слабыми ингибиторами и иногда стимулируют коррозию) объясняются в работе [35].

Если железо помещено в смесь хроматов и хлоридов, то оно может быстро перейти в раствор в некоторых чувствительных местах, где запас  $\text{CrO}_4^{2-}$  скоро истощится; у поверхности, где встречаются  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , будет появляться продукт в виде мембраны, содержащей соединение железа и хрома. Мембрана препятствует ионам  $\text{CrO}_4^{2-}$  достигнуть точки, где они необходимы для прекращения коррозии; мембрана может не быть абсолютно непроницаемой для ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , но любой ион  $\text{CrO}_4^{2-}$ , прошедший через нее будет сразу же разрушен при взаимодействии с  $\text{Fe}^{2+}$ . Сочетание маленькой анодной и большой катодной<sup>1</sup> площадей обуславливает интенсивную коррозию, что часто наблюдается на практике. При таких обстоятельствах, это твердое вещество, по словам Кинга, является «лишь помехой для образования действительно эффективной пленки окиси железа»; по мнению автора, это справедливо для случаев, когда вещество образуется на заметном расстоянии от металла, но не для случаев, когда вещество осаждается в контакте с металлической поверхностью. Читатель, однако, может составить свое собственное мнение после изучения оригинальной работы [36]\*.

<sup>1</sup> Это может происходить и в случае, когда катодной реакцией является восстановление  $\text{O}_2$ , и в случае восстановления  $\text{CrO}_4^{2-}$ , и даже при восстановлении водорода.

\* В работе, проведенной в Кембридже с растворами смесей хроматов и хлоридов, часто обнаруживали на образцах цветные кольца с обычной последовательностью цветов побежалости, указывавшие на максимальную толщину пленки около центра, вокруг точек, где сильно развивалась местная коррозия, и иногда около других точек, вероятно тех, где коррозия должна была вскоре начаться. Заслуживают внимания интересные наблюдения Брашер в смеси хромата и сульфата, хотя не вполне установлено, что они представляют собой то же самое явление; совершенно одинаковые цвета побежалости появлялись на всех защищенных (катодных) участках образцов из малоуглеродистой стали, которые подвергались в этих растворах слабой местной коррозии [37].

Ясно, что на границе вопрос о том, будет ли образовываться твердая пленка или растворимая соль, решается на очень ранней стадии, когда хром, который связан с металлом, присутствует в слое анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , удерживающихся у поверхности градиентом потенциала (или возможно силами адсорбции). Если процесс образования твердой пленки, однажды начавшись, будет происходить преимущественно, то это помешает образованию растворимой соли; если, однажды начавшись, процесс образования растворимой соли установится, то это, в свою очередь, будет способствовать разрушению всякой ранее имевшейся пленки. В этом ограниченном смысле можно считать, что пассивность обуславливается защитным действием адсорбированных (или квазиадсорбированных) слоев, как это считает группа американских исследователей. Однако практически нельзя одномолекулярный адсорбированный слой назвать «защитным», он не защищает металл от дальнейшего действия раствора хромата, иначе прекратился бы процесс роста пленки. Он не защищает также от действия обычной воды; Даррин установил, что если обработать воду хроматом для предотвращения коррозии, то постепенно концентрация хромата уменьшается и процесс протекает в течение нескольких месяцев; другими словами защита становится существенной только тогда, когда появится фазовая пленка значительной толщины, и, действительно, на некоторых образцах Даррина были обнаружены цвета побежалости [38].

Тем не менее, детальное исследование ранних стадий адсорбции является очень желательным, и работы Хаккермана по адсорбции из растворов, содержащих хром в различных формах ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), заслуживают пристального внимания [39].

Как уже было замечено, некоторые американские ученые считают, что «причиной», обуславливающей защитное действие хроматов, является слой адсорбированного  $\text{CrO}_4$ , в то время как большинство европейских исследователей связывает защитное действие хроматов с оксидной пленкой. В частности, это противоречие можно разрешить, сказав, что слово «причина» употребляется в двух различных смыслах; однако, вероятно, по этому вопросу мнения действительно расходятся, и исследование, проведенное в Хоккайдском университете в Японии с намерением выяснить этот вопрос, представляет значительный интерес [40].

Японские ученые нашли критическую концентрацию хромата (от 6 до  $7 \times 10^{-4}$  моль/л для стальной проволоки), выше которой скорость коррозии внезапно падает, в то время как потенциал скачком увеличивается. Однако, для того чтобы потенциал достиг своей конечной величины, требуется значительное время. Для электролитного железа, протравленного в кислоте, значение потенциала непосредственно после погружения железа в раствор хромата было почти одинаковым как для концентраций ниже критического, так и выше его; однако спустя 2 часа, значение потенциала было 0,1 в в растворах, содержащих хромат в избытке по сравнению с критической концентрацией, и — 0,6 в в растворах с концентрацией хромата ниже критической. Пассивное состояние, возникшее при погружении в раствор с концентрацией хромата выше критической, сохранялось после перемещения металла в растворы с концентрацией ниже критической. Например, железо, находившееся в течение 30 час. в  $1 \times 10^{-3}$  М растворе хромата, имело потенциал равный 0,1 в даже тогда, когда его переместили в  $2 \times 10^{-4}$  М раствор хромата, сохраняя это значение без изменения в течение 30 час. в более разбавленном растворе; напротив, потенциал железа, помещенного на 30 час. в  $2 \times 10^{-4}$  М раствор хромата (слишком слабый для того, чтобы обусловить пассивность), равнялся — 0,6 в. После перемещения в  $1 \times 10^{-3}$  М раствор хромата потенциал увеличивался постепенно, достигнув — 0,35 в; спустя 5 час., значение потенциала далее не возрастало и железо так и не стало пассивным. Этот

факт согласуется с практическим опытом Даррина по обработке хроматами воды, который показывает, что если сначала использовать высокую концентрацию хромата для получения пассивности, то впоследствии ее можно уменьшить без опасности возникновения коррозии.

Японские ученые измеряли также поверхностное сопротивление и емкость железной проволоки, помещенной в 0,1 М раствор хромата; они обнаружили, что сопротивление увеличивается со временем, а емкость падает; одновременно наблюдалось медленное увеличение потенциала. Все три параметра быстро менялись в течение первых 50 час., причем скорость их изменения непрерывно уменьшалась со временем, так что через 300 час. она достигала почти постоянного значения. Это дает явное указание на процесс образования пленки, которая вначале растет быстро, а потом более медленно, так как пленка, увеличиваясь в толщине, мешает своему собственному росту. Эти медленные изменения, а также и тот факт, что пассивное состояние, приобретенное в концентрированных растворах, сохраняется в растворах, слишком слабых для того, чтобы пассивность могла в них возникнуть, рассматриваются японскими учеными как подтверждение пленочной теории и их трудно согласовать с адсорбционной теорией<sup>1</sup>. Их вычисления относятся к пленкам толщиной от 46 до 55 Å.

**Эффект последействия при обработке хроматами.** Возможность постепенного уменьшения концентрации хромата при обработке промышленных вод хроматами показывает, что образующаяся пленка приводит железо в пассивное состояние, однако, сомнительно, можно ли вообще снизить содержание хромата до нуля без риска коррозии. Однако некоторое улучшение в поведении железа в воде, свободной от хроматов, возможно, если обработка ведется таким образом, чтобы преимущественно разрушать наиболее опасные вещества [41].

**Концентрации хроматов или нитритов, необходимые для защиты.** Чрезвычайно трудно указать те концентрации ингибитора, которые необходимы для защиты (а именно для охлаждающей воды, применяемой в промышленности, в циркуляционных системах). Имеются явные расхождения между лабораторными результатами и практическим опытом. Сорнхил показал, что в лаборатории  $7,5 \times 10^{-3}$  М хромат калия, добавленный к воде, взятой из кембриджского источника (эта вода в качестве главных составляющих содержит бикарбонат кальция и натрия), предотвращает коррозию малоуглеродистой стали в неподвижных условиях. Вначале коррозия возникает, так как для образования пленки требуется несколько часов, но потом скорость коррозии становится ничтожно малой. При движении воды требуются гораздо меньшие концентрации; данные, полученные в Теддингтоне на малоуглеродистой стали (для поверхности, обработанной на станке), подвергнутой действию электропроводной воды, движущейся со скоростью  $\sim 10$  м/мин при 25°С, показали, что  $2 \times 10^{-5}$  М хромата калия достаточно для защиты ( $10^{-5}$  М нитрита натрия или  $5 \times 10^{-3}$  М бензоната натрия альтернативно).

Однако для промышленных целей Брант рекомендует для охлаждающей системы мощных выпрямителей 1,5% бихромата натрия; если присутствуют хлориды, то эту концентрацию необходимо увеличить; из более поздних сведений следует, что 0,5% бихромата со щелочью в количестве, достаточном для превращения его в нормальный хромат, обеспечивает сохранность оборудования в течение 11 лет, однако даже это количество составляет приблизительно  $1,7 \times 10^{-2}$  М, что почти в 1000 раз отличается от концентрации, установленной в Теддингтоне.

<sup>1</sup> Упомянутые трудности, возникающие при использовании принципов, выдвинутых сторонниками адсорбционной теории, — это применение электростатических принципов для вычисления потенциала системы, где коррозия должна протекать. Те же самые трудности испытывали и европейские критики.

Для охлаждения двигателей внутреннего сгорания Даррин рекомендует начинать с 500—1000 мг/л и постепенно снижать ее до 200—400 мг/л.

Несомненно, что явное расхождение [42] между лабораторными результатами и промышленными частично обусловлено более высокой температурой и наличием других солей в промышленной воде. Крениг установил, что если при 20° С для воды требуется 0,05 % бихромата, то при 80—90° С может потребоваться 0,2 %, а в присутствии хлоридов, возможно, и 1 %; присутствие других металлов в системе также может увеличить требуемую концентрацию ингибитора [43].

Другим отличием условий производства от лабораторных экспериментов является неодинаковое отношение площади к объему. Еще более важным отличием является то, что в промышленных объектах очень часто имеются места, куда затруднена доставка ингибитора; ими могут быть тупиковые вводы или щели, которые хороший конструктор должен по возможности избегать; но это могут быть также места, в которых скапливаются инородные тела, такие как песок, бумажные отходы, используемые для чистки, металлические опилки, частицы окалины или ржавчины с другой части оборудования, которые защищают некоторые места поверхности от доступа ингибитора. Такие условия способствуют возникновению маленького анода, окруженного большим катодным участком, с последующей интенсивной коррозией. Вероятно, хроматы особенно способствуют возникновению коррозии в местах, куда они не могут попасть непосредственно. С другой стороны, они имеют преимущества большой практической важности как вещества, предотвращающие коррозию в суспензиях серы, как это было показано в работе, выполненной в Теддингтоне [44].

Нитриты в основном используются в нефтяной промышленности, где коррозия определяется водой, содержащейся в нефти. При их использовании, наряду с механической очисткой, можно поддерживать трубы в чистом, свободном от ржавчины, состоянии с малым сопротивлением для прокачиваемых жидкостей. Они находят применение в других отраслях химического производства. При их применении в охлаждающих системах необходимо помнить, что нитриты иногда могут подвергнуться бактериальному окислению до нитратов, которые не являются ингибиторами.

Шервуд указывает, что нитриты могут предотвращать коррозию даже в присутствии хлоридов, если они добавлены в достаточном количестве. Однако концентрацию нитритов необходимо увеличить при увеличении содержания хлоридов, и их использование может дорого обойтись, когда соленость воды высока [45]. См. также работу [46], где приводятся кривые для определения количества нитрита, необходимого для различных концентраций хлорида, а также полезную сводку, составленную Хором [47].

**Опасность возникновения питтинга.** Существует еще одна причина, из-за которой результаты лабораторных опытов, даже точные, нельзя свободно использовать на практике. В присутствии хлоридов коррозия, начавшаяся в воде, обработанной хроматом, приведет к возникновению питтинга; вероятность появления питтинга можно оценить, исходя из статистических данных, представленных на стр. 823. Если при определенном содержании хромата на площади в один квадратный фут в среднем появляется одна коррозионная язва, то вероятность появления язвы на площади в один квадратный дюйм будет составлять 100 против одного (мы предполагаем, что влиянием краев можно пренебречь); для котлов же, используемых в промышленности, внутренняя поверхность которых составляет один квадратный ярд, вероятность появления язвы будет приблизительно 8000 к 1.

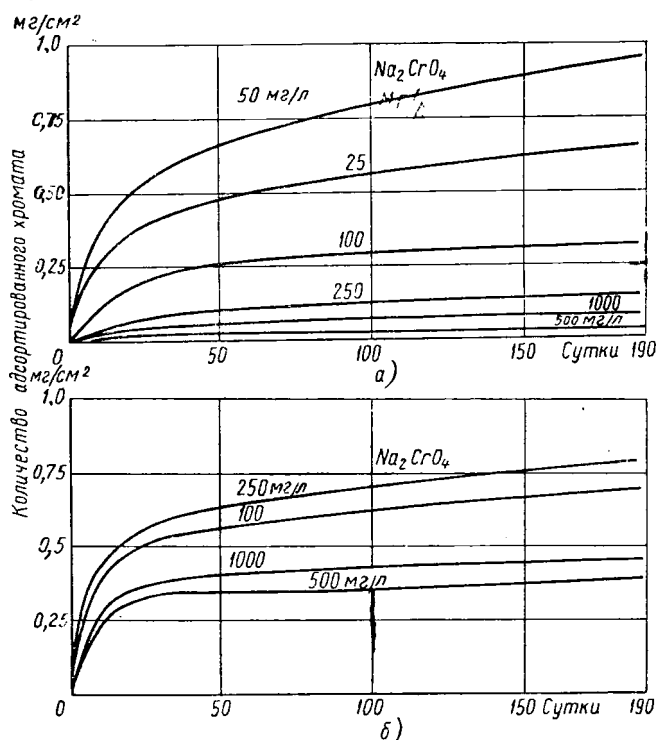
Как видно, расхождения неминуемы. Сорнхилл получил быструю перфорацию стали для случая, когда хроматы и хлориды присутствуют в неблагоприятных соотношениях [48].

Питтинг также наблюдается, когда нитриты добавлены в недостаточном количестве. Этот вопрос рассматривается Хором, Коэном и др. [49]; см. также работу Боври [50], в которой обсуждается возможность использования нитритов для предотвращения коррозии турбин.

Даже если питтинг на части стальной поверхности не дает серьезных последствий (это может иметь место в том случае, когда толщина металла в тех местах, где риск коррозии наибольший, высока), важно добавлять эти ингибиторы в достаточном количестве. Если появится любой из продуктов (содержащих соединение двухвалентного железа), то он будет взаимодействовать с ингибитором и разрушать его. Однако, если процесс замедления прочно установится, то он может продолжаться и при уменьшении концентрации ингибитора, содержащегося в растворе. В случае хромата, как уже было указано, Даррин советует постепенно уменьшать концентрацию в течение от одного до трех месяцев. Для многих других типов ингибиторов (важно подчеркнуть конденсированные фосфаты) постепенное снижение концентраций также является возможным.

Если вначале добавлено слишком малое количество хромата, для того чтобы предотвратить коррозию, то никакой выгоды не будет получено, так как эти хроматы будут скоро разрушены, возможно

при взаимодействии с образующимися соединениями двухвалентного железа. Если вначале ввести большую концентрацию ингибитора, то коррозия не будет появляться в течение долгого времени, так как разрушение хроматов окончится через несколько недель, как показано на фиг. 39 [51]. Одним из отрицательных свойств хроматов или нитритов является то, что необходимо часто проводить химические анализы, для того чтобы установить, поддерживается ли необходимая концентрация ингибитора. Это особенно важно при применении нитритов, так как этот ингибитор может разрушаться не только при химическом взаимодействии с продуктами коррозии, содержащими двухвалентное железо, но также под действием бактерий. Однако бактерии иногда бывают полезны. На одном химическом предприятии было обнаружено, что вода, используемая для охлаждения, которая содержала следы аммиака, не вызывала коррозии, в то время как на другом предприятии, принадлежащем тому же самому концерну, она имела место. Исследование показало, что замедление было вызвано не аммиаком непосредственно, а нитритом, образующимся при биологическом окислении бактериями.



Фиг. 39. Адсорбция хромата при установившемся процессе защиты железа в присутствии хлорида (Даррин):

а — вода, содержащая 10 мг/л NaCl; б — 100 мг/л NaCl.

Некоторые исследователи, применявшие нитрит в качестве добавки в охлаждающую воду на других предприятиях, где наблюдалась коррозия, установили, что, как бы много нитрита не было добавлено, только следы его можно было обнаружить в воде; остальное количество, вероятно, превращалось бактериями в нитрат. Далее было установлено, что если в воде присутствует достаточное количество ионизированного аммиака ( $10 \text{ мг/л}$  или более), то в воде обнаруживается нитрит; если концентрация падает ниже  $10 \text{ мг/л}$ , то происходит окисление нитрита. Возможно, что ионизированный аммиак убивает бактерии или мешает им функционировать, однако это не установлено точно. Каково бы ни было объяснение, подобная обработка охлаждающей воды сильно снижает коррозию, однако не приостанавливает ее. Это может быть использовано главным образом на предприятиях, где источник поступления аммиака в воду слишком слаб, для того чтобы создать высокую его концентрацию [52].

### БИКАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ КАК ИНГИБИТОР

**Состояние двуокиси углерода в жесткой воде.** Наиболее дешевым и, возможно, наиболее употребительным ингибитором для использования в водоснабжении является бикарбонат кальция, который присутствует в большинстве жестких вод и может быть получен в кислых мягких водах, если их пропустить через карбонат кальция в подходящей форме. Однако защитные пленки образуются в бикарбонатной воде только тогда, когда содержание двуокиси углерода ограничено количеством, необходимым для стабилизации бикарбоната таким образом, чтобы малейшее увеличение pH переводило электролит у металла в состояние перенасыщения по отношению к карбонату кальция. Как правило, защита обычно имеет место, если кислород присутствует в количестве, достаточном для превращения соединений двухвалентного железа в менее растворимые соединения трехвалентного железа в местах, очень близко расположенных к металлу; твердое вещество, осажденное на расстоянии от металла, не может обеспечить защиту. Вода с бикарбонатом кальция может содержать четыре вида двуокиси углерода:

- 1)  $\text{CO}_2$ , которая идет на образование  $\text{CaCO}_3$ ;
- 2)  $\text{CO}_2$ , необходимая для превращения  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ;
- 3)  $\text{CO}_2$ , необходимая для стабилизации  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (простой раствор  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  будет разлагаться с образованием твердого  $\text{CaCO}_3$  до тех пор, пока не будет выделено достаточно  $\text{CO}_2$ , для того чтобы остановить дальнейшее разложение<sup>1)</sup>);

4) любое другое количество двуокиси углерода. Четвертый вид — это агрессивная двуокись углерода или агрессивная угольная кислота, присутствие которой обуславливает растворение любой пленки  $\text{CaCO}_3$ , которая уже имела, и мешает образованию защитной пленки  $\text{CaCO}_3$  на еще незащищенной поверхности.

**Обработка агрессивных вод.** Даже вода из мелового источника может содержать агрессивную угольную кислоту и вызывать коррозию, особенно в некоторые периоды года, в зависимости от состояния растительности в данной местности. Теоретически кажется выгодным перед пуском воды в стальные трубы пропустить ее через пласт известняка, но на практике более удобно повергнуть ее каскадированию. При каскадировании поверхность воды

<sup>1</sup> Концентрация  $\text{CO}_2$ , необходимая для стабилизации раствора, должна, согласно вычислениям Бодлендера [53], в отсутствие других солей быть пропорциональной третьей степени концентрации  $(\text{HCO}_3^-)$ , что согласуется с ранними экспериментальными данными Шлозинга. Широко известные результаты Тилманса и Хайблонна [54] также относятся к простому случаю, когда другие соли отсутствуют; более полные данные с использованием кривых, определяющих соотношение между свободной двуокисью углерода и полусвязанной двуокисью углерода, даны Пурбе [55].

находится в состоянии, способствующем удалению агрессивной двуокиси углерода, и вода остается в состоянии равновесия по отношению к твердому карбонату кальция<sup>1</sup>. Каскадирование с успехом использовалось на британских предприятиях по обработке воды при разрешении коррозионных проблем [56].

При каскадировании вводится также кислород, который способствует превращению двухвалентного железа в трехвалентное вблизи металлической поверхности и, таким образом, благоприятствует образованию защитной пленки. Хаасе в своем письме к автору высказал свою точку зрения на применение каскадирования воды в Германии. Он считает, что основной функцией является введение кислорода, так как содержание двуокиси углерода в этом случае понижается незначительно. Однако, как известно автору, в Англии при защите оцинкованных труб от коррозии, успех, вероятно, был обусловлен удалением двуокиси углерода, а не кислорода; так как процесс коррозии цинка ускоряется как в присутствии двуокиси углерода, так и кислорода (см. работу [57]).

Обычно считают, что вода, содержащая двуокись углерода в количестве, меньшем, чем это требуется для поддержания равновесия, является некоррозионно-активной. Однако, это не всегда соответствует действительности. Вода, в которой происходит самопроизвольное осаждение карбоната кальция в виде свободного липкого вещества (вследствие диссоциации неустойчивого бикарбоната кальция), и нет осаждения его на металле (вследствие катодной реакции), ни в коем случае не является некоррозионно-активной; этот липкий осадок, препятствуя протеканию коррозионного процесса, может усилить его в тех местах, где происходит осаждение, благодаря дифференциальной аэрации<sup>2</sup>. Эти случаи рассматриваются в работах [58]. Хаасе рассматривает также распределение коррозии на трубах и ее тенденцию протекать на участках, где кислород не возобновляется. Он подчеркивает необходимость удаления органических веществ, если содержание кислорода в воде поддерживается на уровне, благоприятном для сохранения защитной пленки. Если органическое вещество удаляется с помощью флокуляции алюминатом натрия, то содержание кислорода будет оставаться неизменным (5 мг/л) даже при длительном пребывании в трубах. Он приводит ряд примеров из практики в Солингене, где железо, марганец и органические соединения отделялись при фильтрации и хлорировании, после чего было обнаружено, что содержание кислорода в отдаленных участках трубы было такое же, как и в близких частях [59].

Разработанный в 1926 г. Бейлисом метод обработки воды, которая первоначально содержала агрессивную двуокись углерода, получил широкое распространение в Америке.

Вода обрабатывается щелочью в количестве, достаточном для ее перенасыщения по отношению к карбонату кальция, который осаждается на трубах в виде мелового покрытия. На благоприятной стадии, когда достигнута определенная толщина (как иногда говорят «толщина яичной скорлупы»), количество добавляемой щелочи уменьшают до тех пор, пока не прекратится дальнейшее осаждение известкового слоя, но ранее осажденный известковый слой не растворяется.

Полезно заметить, что не надо допускать перенасыщения на первой стадии процесса, так как карбонат кальция, образующийся при химическом

<sup>1</sup> Сорнхил указывает, что обычно на практике воду пропускают по вертикальной трубе, так что она разбрызгивается по системе тарелок, размещенных вокруг трубы. Другой метод, применяемый вместе с обработкой ионно-обменными смолами, заключается в продувании воздуха через башню, где разбрызгивается вода.

<sup>2</sup> Кристаллический характер карбоната кальция, образуемого при термическом разрушении бикарбоната кальция в нагретой воде, отличается от строения карбоната кальция, образующегося при катодной реакции, а именно у ватерлинии (см. работу [61]).

осаждении в воде, обладает более слабыми защитными свойствами, чем карбонат кальция, образующийся за счет катодной реакции [60]. Процесс Бейлиса не пригоден для воды, богатой хлористым натрием, встречающейся в Западной Австралии. Несомненно, если натрий присутствует в количествах больших, чем кальций, то запасы последнего в катодных областях будут истощаться, так что основным катодным продуктом будет гидроокись натрия, и осаждение карбоната кальция будет происходить на расстоянии, где он не сможет обеспечить защиту металла. Этот случай аналогичен случаю, когда в качестве ингибитора берется фосфат натрия в присутствии хлорида, отличие заключается лишь в том, что в данном случае мы имеем дело с катодным процессом, а не анодным.

Мягкие кислые воды из болотистых районов, которые, кроме угольной кислоты, содержат и органические кислоты и часто относительно малые количества кальция, не становятся в процессе каскадирования некоррозионно-активными. Их лучше обрабатывать карбонатом кальция. По одному способу воду пропускают через пласты раздробленного известняка, при этом необходимо иметь в виду, что если куски велики, то скорость реакции мала, если же они малы — имеется опасность засорения системы. К более удовлетворительным результатам приводит использование доломита, обожженного таким образом, чтобы карбонат магния разложился с образованием магния, а карбонат кальция остался неизменным; в процессе обработки воды играют роль как магний, так и карбонат кальция. Важным фактором является как правильная физическая форма, так и химический состав продукта, а условия обжига должны тщательно регулироваться. По этому вопросу имеется авторитетное суждение Хааса [62]. Разложение доломита обсуждается в работе [63]. Взгляды датских, французских и американских ученых по вопросу обработки воды даны в литературе [64].

Конечно, всегда возможно нейтрализовать кислоту, содержащуюся в воде непосредственным добавлением щелочи, и, вероятно, известковое молоко является наиболее дешевым, хотя иногда целесообразнее употребить гидроокись натрия. Силикат натрия — раствор, который имеет щелочную реакцию, заслуживает рассмотрения, и некоторые авторитеты считают его наиболее экономически выгодным средством для борьбы с коррозией. Любая коррозионно-активная кислота в воде нейтрализуется с одновременным образованием коллоидных частиц кремниевой кислоты. Даже если в воде не содержатся агрессивные кислоты, все же коллоидная кремниевая кислота обычно образуется при гидролизе. Коллоид обычно устойчив, но как только начинается процесс коррозии, происходит адсорбция двуокиси кремния на продуктах коррозии, что имеет значение для образования защитного покрытия. Лерман и Шульденер изучали пленки, образующиеся на латунных или оцинкованных железных трубах, по которым протекала горячая вода из Нью-Йоркского источника; вода обрабатывалась силикатом в расчете на 8—12 мг/л двуокиси кремния. Пленка содержала двуокись кремния вместе с окислами железа, меди и цинка; силикаты цинка и меди обнаружены не были [65].

Эти исследования предполагают, что слой окиси железа должен возникнуть до того, как жидкое стекло образует защитную пленку. Механизм этого процесса не вполне ясен; трудно представить себе картину того, как добавление силиката может задержать развитие коррозии в случае, если процесс уже явно начался; возможно, силикат нужно добавлять до того, как разовьется процесс коррозии<sup>1</sup>.

Силикатная обработка воды интенсивно используется в США. Итоги были подведены Спеллером, который установил, что малые добавки силиката

<sup>1</sup> Однако, Сорнхил установил, что силикат является одним из немногих ингибиторов, которые могут быть использованы даже в случае защиты уже пораженной поверхности.



тормозят, но не полностью замедляют процесс коррозии железных, свинцовых, медных и латунных труб, причем эффект обычно более значителен для систем с горячей водой, чем для систем с холодной водой. Он рекомендует сначала производить добавки, достаточные для увеличения содержания двуокиси кремния в воде, по крайней мере, до 8 мг/л (многие естественные воды уже до обработки содержат некоторые количества силиката). Когда пленка образуется во всей системе, то концентрацию кремниевое ангидрида можно, вероятно, уменьшить до 5 мг/л. Если присутствуют хлориды, то требуются значительно большие количества силиката, присутствие умеренных количеств солей кальция или магния также мешает образованию сплошной пленки. Спеллер констатирует, что в этом случае целесообразно добавить полифосфат (2 мг/л) вместе с силикатом. Что касается различных видов жидкого стекла, то он рекомендует для воды с pH выше шести высокомолекулярное жидкое стекло  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$  — для воды с большей кислотностью. Горячую воду можно пропустить через силикат-глыбу  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$ , который медленно растворяется, оставляя скелет кремния, который должен быть удален перед вторичным применением<sup>1</sup>. Кальций считают полезным. Некоторые из американских авторов добавляли жидкое стекло в концентрациях, при которых жидкость становилась перенасыщенной по отношению к силикату кальция; полифосфат полезен для избежания активного осаждения. Силикат эффективен в тех случаях, когда вода приобретает коричневый оттенок — явление, часто встречающееся в условиях, когда мягкая вода течет по железным трубам [66].

Подобно другим щелочным ингибиторам, силикат способствует локализации и усилению коррозии, когда его добавляют к соленой воде в недостаточных количествах; неразумно применять его без детального исследования для воды, содержащей много хлорида.

В американских работах часто упоминается «индекс Лонджелира», который устанавливает разницу между действительной величиной pH воды и тем значением pH, которое достигается, когда вода приходит в состояние равновесия с карбонатом кальция. Если первое значение ниже второго, то вода не может образовать известковую пленку и будет в состоянии растворять такую пленку, если она уже имеется на трубах. Возможно, что значение этого индекса преувеличено, однако важно исследовать вопрос о том, находится ли вода в надлежащем состоянии. Для этого удобно пропустить воду через куски известняка, помещенные в промывную склянку, и определить, изменилась ли при этом величина pH. Альтернативно щелочность можно определить титрованием кислотой перед и после обработки известняком; если вода находится в равновесии, то результаты этих измерений должны быть идентичными [67].

**Поведение морской воды.** Присутствие в морской воде кальция является, вероятно, одной из нескольких причин того, что она во многих случаях гораздо менее коррозионно-активна, чем простой раствор хлористого натрия; этот же результат может быть обусловлен наличием солей магния, и, возможно, сапони и другие органические соединения могут действовать как ингибиторы, хотя их действие еще не вполне изучено. 0,1 *n* раствор хлористого натрия иногда используется как заменитель морской воды при лабораторных исследованиях коррозии, эти два электролита ведут себя совершенно различно.

В испытаниях, проведенных Тейлором в Кембридже с частично погруженными образцами тонкой листовой стали, было обнаружено, что хлористый натрий (0,1 *n*.) всегда вызывает большую потерю в весе, чем морская вода (из английского канала), и эта разница увеличивается при более длительных

<sup>1</sup> Сорнхил считает более выгодным применение коммерческого жидкого стекла высокой концентрации.

испытаниях. Так, после двухдневных испытаний хлористый натрий вызывает потерю в весе в 1,9 раз большую, чем морская вода; при восьмидневном испытании — в 2,3 раза, при тридцатидвухдневном испытании — в 3 раза, и при 128-дневных испытаниях в 3,3 раза. В самом деле, спустя 128 дней, морская вода давала потерю в весе не больше, чем жесткая вода из известнякового источника (содержащая в качестве основной составляющей бикарбонат кальция), и значительно меньшую потерю в весе, чем вода из того же самого известнякового источника, которую смягчили заменой большей части бикарбоната кальция на бикарбонат натрия. Более того, в то время как коррозия, обусловленная морской водой, достаточно равномерно распределялась и не вызывала сквозных разрушений, оба упомянутых выше состава воды вызывали сквозные разрушения в определенных точках у ватерлинии. Это показывает, что не всегда возможно избежать интенсивной местной коррозии при использовании подобного ингибитора, как одно время считали. Эти измерения показали также, что замещение бикарбоната кальция бикарбонатом натрия значительно увеличивает коррозионную активность воды, что можно было ожидать из теории [68].

Обычно считают, что относительно медленное развитие коррозии в морской воде обусловлено «известковым слоем», который осаждается на катодных участках, однако некоторые авторитеты считают, что основную роль в замедлении катодной реакции играет карбонат магния, а не карбонат кальция; значение солей магния подчеркивается в ранней работе Казауфе. Позднее Шикор, который обнаружил, что цинк гораздо меньше корродирует в струе морской воды, чем в струе раствора хлористого натрия, приписал это образованию слоя гидроокиси магния; при добавлении хлористого магния к раствору хлористого натрия он значительно снижал скорость коррозии, которая продолжала падать с течением времени [69].

Различное коррозионное действие морской воды на сплавы меди, возможно, обусловлено загрязнением ее сточными водами, что обсуждается Роджерсом [70].

### КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФОСФАТЫ

**Свойства конденсированных фосфатов.** Конденсированные фосфаты образуют большую группу соединений, состоящих из цепочек или колец атомов фосфора и кислорода, соединенных последовательно, как  $\text{—P—O—P—O—P—}$ . Полезное рассмотрение их дано в литературе [71].

Многие из этих веществ прозрачны и их растворимость сильно меняется; некоторые описываются как «нерастворимые», другие же как «гигроскопические» и «легко растворимые без определенного предела в воде». Часть из них является эффективными ингибиторами и добавление их к обычной воде в количестве нескольких мг/л может обеспечить защиту металла, когда вода находится в движении. В основном они используются для предотвращения осаждения карбоната кальция в твердом виде из воды, однако их ингибиторные свойства также имеют значение.

**Практическое использование конденсированных фосфатов.** Ряд коммерческих продуктов, состоящих из конденсированных фосфатов, имеется в продаже, причем наибольшей известностью пользуется калгон, которому иногда приписывают формулу гексаметафосфата  $(\text{NaPO}_3)_6$ , но лучше определить его как  $(\text{NaPO}_3)_n$ , так как количество полимеризующихся молекул обычно превышает 6; один из авторитетов величину  $n$  определяет 20 единицами. Вещество содержит около 67%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Другой продукт тоже имеющийся в продаже — это микромет, который состоит из медленно растворяющихся полимеров метафосфата кальция и натрия. Это может представлять некоторые удобства, так как при обработке воды ее можно профильтровать через слой, состоящий из кусков нужного размера. При благоприятных обстоятельствах

вода становится относительно неагрессивной благодаря гексаметафосфату и кальцию, которые необходимы для замедления коррозии. Другие промышленные продукты содержат метафосфат цинка, а иногда и марганца. Смесь хорошо растворимого метафосфата цинка и медленно растворяющегося метафосфата кальция дала хорошие результаты в Австралии при защите оцинкованных цистерн от действия мягкой воды [72].

Обычно присутствие конденсированных фосфатов в воде предотвращает коррозию только в том случае, если вода находится в движении. Это нужно принимать во внимание при проектировании систем для обработки воды, используемой на предприятии; конструктор должен учесть, что нужно предъявить особые требования к тем местам, где вода неподвижна и учесть холостые периоды работы, когда вода находится в неподвижном состоянии. Подобрать подходящую скорость течения, можно ожидать значительного уменьшения коррозии, как показали Хеч и Райс. В свежей воде, которая употребляется для водоснабжения городов, добавление нескольких мг/л ингибитора может замедлить коррозию, но необходимые количества ингибитора сильно меняются и их нужно определить при испытании. Если добавленное количество слишком мало, то движение воды (или аэрация) может увеличить коррозию, вместо того чтобы уменьшить ее. Известно, что в одном большом городе было достаточно 1 мг/л, однако обычно требуется гораздо большие количества, а для систем со слабой циркуляцией, по крайней мере, 20 мг/л; обычно величина поддерживаемой концентрации может быть снижена, когда образуется защитная пленка. Для промышленных охлаждающих систем требуются еще большие концентрации (см. Сорнхил, стр. 158). Успех в применении ингибиторов сильно зависит от условий на производстве, что является основным недостатком при использовании конденсированных фосфатов. Для надежной защиты наличие кальция является необходимым, поэтому на некоторых предприятиях вместе с калгоном добавляли известь для увеличения содержания кальция в растворе, а также для нейтрализации кислоты, которая выделяется, когда метафосфат при нагревании превращается в ортофосфат. Для некоторых вод, однако, известь не является необходимой.

Порхам и Тод установили, что отношение фосфата к карбонату кальция должно быть меньше двух. Обычная вода в большинстве случаев содержит достаточное количество кальция, чтобы удовлетворить этому условию, так как даже мягкая вода часто содержит от 10 до 20 мг/л кальция, и, таким образом, допустимое содержание фосфата будет от 20 до 40 мг/л. Дальнейшие сведения можно найти в работах [73].

Элиассен (стр. 159) нашел, что присутствие железа также способствует образованию защитных пленок. Одна из причин, почему кальций и железо необходимы, рассматривается в работе Силмейера по замедлению коррозии ортофосфатами; защитное действие приписывается слою двойного фосфата кальция и железа, растворимость которого меньше 0,1 мг/л при pH от 5 до 9 [74].

**Опасность питтинга.** Один из первых вопросов, который возникает при использовании любого ингибитора, это последствия недостаточной концентрации. Коэн обнаружил, что вода в Оттаве при недостатке конденсированного фосфата, вызывала сильную питтинговую коррозию. Положение о том, что недостаточная концентрация ингибитора обуславливает питтинг, вызывает в некоторых отношениях возражения, но Порхам и Тод (см. выше) согласны с тем, что локализация коррозии может иметь место, если вода имеет высокое значение pH; они констатируют, что локализации не происходит, если pH поддерживается около или ниже 6. Водопроводная вода в Оттаве (которая была подвергнута обработке известью) имеет величину pH = 8,6, и для лучшего замедления при движении воды требуется от 50 до 60 мг/л калгона [75].

Обычно лучше использовать воду с низким значением рН и таким образом уменьшать опасность питтинга; рН, равное 5 или 5,5 оказывается выгодным только для систем, изготовленных из одного железа, но значение рН должно быть увеличено до 6 или даже до 7, если, наряду с железом, имеется медь или свинец. Тот факт, что конденсированные фосфаты могут быть использованы для относительно кислых вод и в ряде случаев в довольно низких концентрациях, говорит в их пользу; однако необходимость движения воды является отрицательной чертой. Отсутствие питтинга в условиях слабой кислотности может быть обусловлено тем, что окисная пленка будет подвергаться восстановительному растворению, так что не возникает опасного сочетания большой катодной площади и малой анодной. Это восстановительное растворение может и не происходить, если окисел представляет собой толстую заводскую окалину, и нужно с осторожностью применять результаты лабораторных исследований, которые ведутся с образцами, свободными от окалины, к тем системам, в которых сталь покрыта заводской окалиной.

Многие из этих замечаний применимы к другим конденсированным фосфатам, однако в ряде случаев появляется необходимость иметь более надежные сведения. Пирофосфаты и трифосфаты менее гигроскопичны и более устойчивы, чем калгон, который превращается в ортофосфат, если его хранить во влажных условиях. Сведения о гептафосфате ( $\text{Na}_5\text{P}_7\text{O}_{22}$ ) и о триполифосфате ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) даются в литературе [76].

Сорнхил подытожил практическое применение конденсированных фосфатов следующим образом: «Оптимальная доза для обработки воды меняется в широких пределах. Автор в своих экспериментах, используя очень мягкую озерную воду с  $\text{pH}=6,7$ , применял 70 мг/л калгона и 25 мг/л микромета для защиты стали в условиях холодного турбулентного потока. Горячие растворы калгона подвергаются гидролизу и превращаются в однозамещенный фосфат, при этом рН падает и если присутствуют ионы кальция, то осаждается фосфат кальция. Накипь из фосфата кальция может принести вред в охлаждательных системах, вода которых обработана калгоном, если температура воды значительно повышается.

При использовании калгона в тех случаях, когда имеется возможность обильного осаждения накипи, имеется два подхода. По первому методу устанавливают с помощью щелочи такое значение рН, при котором вода становится стойкой к накипобразование, затем добавляют от 2 до 5 мг/л калгона для предотвращения появления накипи. Другой метод заключается в том, что значение рН поддерживается около 7, если необходимо добавление кислоты, и затем добавляют калгон в количестве 100 мг/л, которое может снизиться до 20 мг/л, спустя некоторое время. Первый метод применим для не очень агрессивных вод, но при его использовании на горячих поверхностях может появиться накипь фосфата кальция. Второй метод, который с успехом используется в рециркуляционных системах, пригоден для вод, способных вызывать питтинг, где выгодно рассредоточить коррозию посредством уменьшения рН. Калгон лучше всего использовать для нейтральных или слабокислых растворов с высокой начальной дозой для образования защитной пленки» [77].

**Теория ингибирования.** Действие конденсированных фосфатов обусловлено образованием пленки на катодных участках поверхности. Эксперименты Рейстрика, в которых изучались токи, генерируемые элементами типа  $\text{Zn}|\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}|\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}|\text{Pt}$ ,  $\text{Fe}|\text{Pt}$ , содержащими воду, обработанную калгоном, показали, что если катод вынуть, обработать кислотой и снова поместить в раствор, то ток внезапно увеличивается, хотя при обработке анода такого увеличения тока не получается. Эти эксперименты подтверждают, что калгон является катодным ингибитором. Однако Шом нашел, что он действует как анодный ингибитор; Лэмб и Элиассен считают, что в зависимости

от обстоятельств калгон может быть и анодным, и катодным ингибитором. Однако они полагают, что в практических условиях калгон можно классифицировать как катодный ингибитор [78].

Лэмб и Элиассен, используя радиоактивный изотоп фосфора, продемонстрировали образование пленки на катоде и нашли, что она образуется быстрее, если в воде имеются следы железа, и что токи, генерируемые элементами, в этих условиях уменьшаются быстрее. Найдено, что электролит содержит коллоидные частицы, вероятно, имеющие в составе кальций, железо и фосфат, так как пленка, осаждаемая на катоде, содержит все эти элементы<sup>1</sup>.

Желательность наличия железа, способствующего образованию защитной пленки, может служить новым объяснением необходимости движения электролита и благотворного действия относительно низкого значения pH; так ионы железа из анодных участков должны достигнуть катода, не осаждаясь на анодных участках в виде мембрановидного осадка.

Эксперименты с элементом дифференциальной аэрации, в электролит которого добавляли калгон, показали, что пленка, образующаяся на катоде, уменьшает доставку кислорода к нему и может увеличить количество кислорода, поступающего к анодным участкам, уменьшая таким образом, электродвижущую силу двумя независимыми путями [79].

Было продемонстрировано, что калгон может менять кристаллические свойства или даже кристаллическую структуру карбоната кальция, образующегося в пересыщенном растворе; действительно, состояние гидратации может быть изменено [80].

Изменение кристаллических свойств может иметь важные практические результаты. Рейстрик предположил, что катодная пленка в основном состоит из карбоната кальция, осажденного в кристаллической форме, которая благоприятствует защите наибольшей возможной области. Он считает, что так как межатомные расстояния  $—O—P—O—P—O$  цепочки соответствуют межатомным расстояниям в плоскости {0001} карбоната кальция, то к таким плоскостям присоединяются фосфаты, препятствуя их росту; в результате кристаллы растут слоями, так что малое количество карбоната кальция защищает гораздо большую поверхность по сравнению с той, которая защищалась бы, когда растущий кристалл имел другой вид.

Тот факт, что карбонат кальция является основной составной частью пленки, был подтвержден экспериментами Рейстрика с ячейкой: цинк|вода, содержащая  $CaSO_4$  и метафосфат|железо.

Величина тока падала со временем в присутствии двуокиси углерода, но не в такой степени, как если бы ее не было.

Образование пленки в относительно кислой воде не противоречит этому положению, так как слой электролита возле катода всегда менее кислый, чем остальная масса электролита. Кроме того, адсорбированный фосфат может уменьшать скорость растворения. Однако опыты Лэмба и Элиассена, доказавшие важную роль железа в образовании защитных пленок, могут вызвать необходимость некоторого изменения теории Рейстрика.

## ИНГИБИТОРЫ ДЛЯ ОХЛАДИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

**Масляные ингибиторы.** В продаже имеются ингибиторные жидкости, которые при добавлении в воду в малых количествах образуют молочную взвесь и делают воду некоррозионно-активной. Эти жидкости сходны с разбавленными растворами эмульгированной нефти, но они содержат и антикоррозионные составляющие; в действительности они образуют эмульсии

<sup>1</sup> Эти результаты предполагают, что коллоидные частицы, содержащие железо, несут положительный заряд; согласно Питансу (стр. 156 этой книги), частицы, образующиеся при сорбции конденсированных фосфатов на частицах  $CaCO_3$ , несут отрицательный заряд.

типа вода — масло<sup>1</sup>, которые при добавлении избыточного количества воды претерпевают инверсию, образуя эмульсии типа масло — вода. Перед инверсией распределенные частицы малы, так что первоначально жидкости прозрачны, но после инверсии эти частицы велики и жидкость приобретает молочный цвет. Частицы масла несут отрицательные заряды и поэтому имеют тенденцию к осаждению на анодных участках; при начальном процессе коррозии, эти частицы могут осаждаться появляющимися ионами железа, что предотвращает развитие процесса коррозии. Очевидно, масло должно осаждаться преимущественно в тех местах, где оно необходимо для предотвращения коррозии, но обычно масляная пленка образуется на всей поверхности стали. Если она слишком толстая, то возникает опасность ухудшения теплопередачи в тех случаях, когда эти масла используются для обработки охлаждающих вод. Однако их можно с успехом использовать для охлаждения дизельных моторов и для систем охлаждения автомобилей. Кроме того, их добавляют в моющую воду, которая используется для удаления грязи с сельскохозяйственных машин. Эти же вещества могут помочь в решении ряда проблем, связанных со стерилизацией офтальмологических инструментов, которые при появлении на них коррозии затупляются.

Паттерсон и Джонс установили два важных фактора: 1) масляные ингибиторы могут подавлять коррозию на стали (и в ряде случаев на чугуне), даже если присутствует хлор-ион в значительных количествах; 2) масляные ингибиторы могут остановить даже начавшийся процесс коррозии; даже когда коррозия продолжается в течение 7 дней в разбавленном растворе хлористого натрия, добавка масляного ингибитора прекращала процесс; этот эффект был получен при 72°С в смеси, содержавшей 2% морской воды по объему [82].

Возможность использования антикоррозионных масел для водоохлаждающих систем на химических предприятиях рассматривается Хамером, Павеллом и Колбеком, которые изучали их свойства в лаборатории. Положительным свойством этих ингибиторов является последствие; металл, который находился в воде, содержавшей 0,5% масла, после перемещения в воду, свободную от масла, коррозии не подвергался. Однако, если обязать нить вокруг образца до его погружения в воду, содержащую масло, то под нитью появляется интенсивная коррозия, которая, несомненно, обусловлена сочетанием большой катодной и маленькой анодной областей. Таким образом, существует потенциальная опасность, связанная с геометрическими формами многих охлаждающих систем; кроме этого, кальциевые мыла в жесткой воде имеют тенденции образовывать накипь, а при высоких температурах уменьшается стабильность эмульсий. Все это вызывает сомнение в целесообразности применения масляных ингибиторов для промышленных охлаждающих систем [83].

**Смеси танинов.** Танины составляют большую группу природных веществ с различными химическими свойствами. Одни из них могут легко соединяться с растворенным кислородом, другие могут образовывать на поверхности металлов пленки, которые в некоторых случаях имеют защитный характер, третьи мешают карбонату кальция осаждаться в неблагоприятной форме. При удачном смешении танина из различных источников получают смеси, которые дают ценные результаты для решения проблемы предотвращения коррозии и появления накипи в системах водяного охлаждения моторов, особенно дизелей. Ханкок описал их использование для дизелей и электродизельных локомотивов на протяжении 7 лет. Жесткие воды смягчались, а воды средней жесткости и мягкие обрабатывались, кальцинированной содой и танином. Никаких трудностей не было встречено [84]. В дискуссии Ханкока и Хаусмана [85] приведен полезный обзор методов обработки для

<sup>1</sup> Мыло вместе с жирной кислотой или спиртом добавляется для стабилизации коллоидной системы [81].

различных классов машин. Танин уже долгое время используется в паровых локомотивах в основном для того, чтобы не допустить коррозию меди, которая может возникнуть в результате мотозлектрического эффекта (стр. 123). На железных дорогах в Южной Америке коррозия часто вызывалась употреблением мягкой или очень щелочной воды; положение было исправлено тем, что в тендеры добавляли твердый танин ( $100 \text{ г/м}^3$  для наиболее агрессивных вод и меньшие количества для других). Образующаяся тестообразная масса медленно растворялась и предотвращала коррозию на время рейса. Опыт многих лет подтвердил эффективность этих методов, если они применяются с учетом местных условий [86].

**Ингибиторы для систем охлаждения моторов.** Летом вода из источников водоснабжения обычно широко используется для систем охлаждения моторов, но зимой необходимо добавлять антифриз (обычно гликоль); иногда употребляется метанол. Так как в циркулирующей системе часто несколько металлов находятся в контакте друг с другом, то в отсутствие нужного ингибитора может развиться серьезная коррозия. Существуют некоторые расхождения во взглядах по этому вопросу. Сейчас мы рассмотрим результаты тщательных исследований различных ингибиторов, которые проводились в Цюрихе. В этих испытаниях ингибиторы добавляли как в воду, содержащую антифриз, так и воду без него. Изучались в основном соединения, состоящие из железа, меди, мягких припоев и алюминия (или сплав алюминия, содержащий медь). В основном наилучшей оказалась смесь триэтаноламинафосфата и меркаптобензиазолнатрия ( $\text{TEP} + \text{NaMBT}$ ), однако хорошие результаты дали также бура и масляные ингибиторы; в последнем случае на практике может быть опасность деэмульсификаций

Использование большинства других ингибиторов, которые изучались в Цюрихе, было связано с нарушениями. Например, было обнаружено, что хроматы взаимодействуют со спиртами. Однако Бест и Рохе не согласны с этой точкой зрения. Они считают, что хроматы достаточно устойчивы, и предлагают для употребления в качестве ингибитора хромат лития, который легко растворим даже в чистом метаноле; они соглашаются, однако, с тем, что применение хроматов нежелательно в тех случаях, когда малые поверхности алюминия находятся в контакте с большими поверхностями других металлов. Они считают, что бура может быть использована для того, чтобы предотвратить увеличение рН до значений, опасных для алюминия<sup>1</sup> [88]. Другие взгляды по вопросу использования ингибиторов для охлаждающих жидкостей при контакте с алюминием изложены в работе [89].

Бура, которая замедляет коррозию цинка в гликоле при высоких температурах может ускорять ее при низких температурах, очевидно, благодаря образованию комплекса [90]. Результатом выдающейся работы, выполненной в Теддингтоне, явилось получение ингибирующего состава, состоящего из бензоата натрия (1,5 %) и нитрита натрия (0,1 %), который добавляется к 20%-ному гликолевому антифризу. В отсутствие бензоата нитрит защищает чугун, но способствует усилению коррозии припоев; в присутствии бензоата сталь, чугун и припой не подвергаются коррозии, если в начале они подверглись кратковременному нагреванию. Эта смесь не всегда предотвращает коррозию алюминиевых сплавов, причины этого будут указаны ниже. Результаты лабораторных исследований и обширных заводских испытаний описаны в работах [91]. Смесь  $\text{TEP} + \text{NaMBT}$  была детально изучена Сквайрсом. ТЕР, отдельно, хорошо защищает те сочленения металлов, в которые не входят медь или сплавы меди. Если присутствует медь, то ТЕР способствует появлению на ней коррозии. В результате образуются соединения меди, которые, в свою очередь, стимулируют развитие коррозии на алюминиевых сплавах. Добавление  $\text{NaMBT}$  предотвращает коррозию меди,

<sup>1</sup> Сорнхил считает, что силикат натрия эффективен для смесей гликоль-вода.

это создает условия для реализации замедлительных свойств ТЕР в отношении других металлов. Смесь ТЕР—NaMBT не защищает никель от коррозии, ее лучше всего применять для систем, в которых коррозия не началась. Продукты коррозии припоя могут способствовать удалению ТЕР из электролита; известны случаи, когда NaMBT выводился из жидкости благодаря старой ржавчине, имевшейся в системе, в результате реакции или адсорбции. Перед добавлением этой смеси в охлаждательную систему, бывшую в употреблении, необходимо основательно ее очистить [92].

Триэтанолламин является слабым основанием и при употреблении смеси ТЕР—NaMBT величина pH не достигает тех значений, при которых алюминий начинает корродировать, как это может случиться при использовании других смесей ингибиторов, которые в других отношениях обладают ценными свойствами. Например, смесь бензоата натрия и нитрита натрия, которые защищают сталь и чугун соответственно, дают в большинстве случаев прекрасные результаты. Однако они действуют неудовлетворительно, если в системе металлов присутствует алюминий, что объясняется увеличением pH [93].

Во многих условиях смесь бензоат—нитрит или смесь ТЕР—NaMBT дают хорошие результаты, однако известны случаи, когда они действуют не вполне удовлетворительно; желательно дальнейшее исследование ингибиторов для таких систем. Этот вопрос детально рассматривается в работах, представленных на симпозиуме по защите двигателей от коррозии, который был организован в марте 1958 г. коррозионной группой Химического промышленного общества (см. работы Сквайерса, Мерсера и Вормвелла). Ингибиторы для систем охлаждения железнодорожных дизелей и электровозов рассмотрены в работе [94].

Недавно было изучено в лабораторных условиях действие смесей вода—гликоль и вода—изопропиловый спирт на алюминий; было найдено, что растворимое масло является эффективным ингибитором, особенно в присутствии буфера, который поддерживает значение pH около 7,0. Это справедливо и для неподвижной жидкости и для быстро текущей жидкости. Однако для воды без антифриза полное замедление коррозии имеет место лишь в условиях быстрого движения жидкости, при неподвижных же условиях масло вызывает ускорение процесса коррозии. Кроме того, замедление менее эффективно, если имеется контакт с латунью [95].

В настоящее время при изготовлении гликоля к нему добавляют подходящую смесь ингибиторов: некоторые простые испытания, проведенные Турнером, показали, что смеси, поступающие в продажу, эффективны для предотвращения коррозии, испарения и замерзания. Вероятно, целесообразно использовать эту смесь и в летний период вместо того, чтобы заменять ее простой водой [96].

**Использование хроматов в качестве ингибиторов для рассолов.** Как уже упоминалось, хроматы являются хорошими ингибиторами для воды при очень низких концентрациях хлор-ионов. Однако при высоких концентрациях они могут вызвать местную коррозию. При очень высоких концентрациях хлор-ионов, которые имеются в растворах хлористого кальция, используемых в качестве охлаждающих агентов, добавление хромата может снизить коррозию без ее локализации, и такие добавки хромата обычно применяются в холодильной промышленности. Американское общество инженеров-холодильщиков рекомендует на каждые  $27 \text{ м}^3$  охлаждающего раствора хлористого кальция добавлять  $\sim 45 \text{ кг}$   $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вместе с гидроокисью натрия в количестве, достаточном для превращения  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ; для смеси  $\text{CaCl}_2$ — $\text{MgCl}_2$  и для хлористого натрия требуется  $\sim 90 \text{ кг}$  бихромата, однако для последнего можно в качестве заменителя использовать  $\sim 45 \text{ кг}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Может показаться странным, что ингибиторы эффективны в этих очень сильных растворах хлоридов. Это происходит,



вероятно, потому, что вся поверхность целиком корродирует медленно и не остается непрокорродировавшей поверхности, которая могла бы служить катодом; таким образом, несмотря на продолжающийся процесс коррозии, опасность появления интенсивного питтинга, обусловленного сочетанием большой катодной и малой анодной поверхностей, не возникает. Сведения, касающиеся действия различных добавок хромата к холодильным растворам хлористого кальция и хлористого натрия, см. в литературе [97].

**Промышленные охлаждающие системы с циркулирующей водой.** На многих промышленных предприятиях и мощных станциях охлаждающая вода после поглощения тепла сама охлаждается в открытых градирнях или при разбрызгивании. Хотя часть тепла непосредственно передается воздуху, основное охлаждение происходит благодаря отдаче скрытой теплоты испарения, а это значит, что концентрация хлор-ионов (или других солей, которые затрудняют процесс ингибирования) быстро возрастает. Кроме того, в промышленных районах большие количества кислоты поглощаются водой из воздуха и, если не принять нужных мер, то появление коррозии на трубах и рубашках охлаждения становится весьма вероятным; в Шеффилде значение pH в некоторых системах падает до 4.

Конечно, можно добавить щелочь, однако для этого может потребоваться довольно большое количество ее. При некоторых обстоятельствах можно использовать конденсированный фосфат, так как он может быть эффективным в воде, имеющей кислую реакцию. Однако на предприятиях с длительными простоями его употребление является нецелесообразным; кроме того, при определении требуемого количества ингибитора надо помнить, что метафосфат не только расходуется на поддержание пленки, но  $(\text{NaPO}_3)_n$  может также при нагревании превращаться в  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , так что кислотность повышается; часть фосфатов может быть также унесена струей воды в градирни (однако это имеет место и при использовании любого другого ингибитора).

Заслуживает внимания применение соединений цинка вместе с конденсированными фосфатами, что способствует быстрому образованию пленки.

Многие другие факторы, кроме минерального состава воды, необнаруживаемые анализами, могут вызвать коррозию охлаждательных систем; Хурст указывает на опасность, связанную с отложением ила, который мешает доставке кислорода к некоторым участкам и способствует возникновению коррозии, обусловленной дифференциальной аэрацией. Кроме коррозии, возникающей вследствие дифференциальной аэрации, некоторые виды бактерий образуют плотно прилипающее вещество, которое закупоривает трубы и ограничивает поток жидкости. Более того, на стали они создают условия, благоприятствующие жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий [98]. Когда атмосфера не является кислой, значение pH может возрастать при потере двуокиси углерода в градирнях и вода может осаждать карбонат кальция в рубашках охлаждения или трубах, если этому не помешать добавлением нужной смеси танинов, лигнинов, конденсированных фосфатов или других диспергирующих веществ [99].

Многообещающий метод был разработан в Мельбурне, где использовалась вода, которая первоначально содержала только 15 мг/л хлорида, но при ее повторном прохождении через циркуляционную систему содержание хлорида быстро возрастало. Сначала вода обрабатывалась кислым фосфатом ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), который способствовал удалению начальной пленки со стали (возможно, за счет восстановительного растворения), а потом в воду добавляли малые дозы бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . При установлении этих относительно окислительных условий восстановительное растворение становится невозможным, и окисел становится более устойчивым, поэтому появляющаяся новая совершенная пленка хорошо защищает металл от коррозии. Если подобная пленка образуется, то последующие добавки этих химикалиев могут быть малы [100].

Идея создания защитной пленки на поверхности, свободной от других пленок, является вполне здоровой. В этом случае защита будет более надежной, чем если бы хроматы лишь залечивали разрывы в пленке, образованной на воздухе. Этот метод является обнадеживающим, однако неизвестно, будет ли он пригоден для воды, состав которой сильно отличается от воды в Мельбурне. Кроме того, при оценке результатов любого эксперимента, который проводится с фосфатным ингибитором, нужно помнить, что фосфат двухвалентного железа белый, и поэтому отсутствие характерной окраски ржавчины еще не означает отсутствие коррозии. Заметим также, что в процессе Райда необходимо использовать однозамещенный фосфат — вещество, о котором существовало неверное представление, когда сообщения о процессе Райда достигли нашей страны. Процесс замедления, основанный, вероятно, на аналогичных принципах, использовался в течение ряда лет большим химическим концерном в Великобритании, хотя он и не применим для систем, включающих градирины, или для которых применение хроматов вследствие токсичных свойств обычно нежелательно. При использовании этого процесса в системы, которые сильно корродируют, вначале добавляется калгон (около 100 мг/л) для удаления продуктов коррозии. Затем проводится дренаж системы и к воде добавляют хромат, так что пленка образуется на относительно чистой поверхности. В стационарном состоянии содержание хромата ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) поддерживается между 1500 и 3000 мг/л, причем фосфата больше не добавляют. Содержание хлорида поддерживается ниже 30 мг/л, а для pH обычно желательны значения от 6 до 7. Анализы проводятся, как правило, один раз в месяц. Вообще лучше применять хромат калия, чем соли натрия. Концерн в настоящее время использует этот процесс для защиты от коррозии шести охлаждающих систем, а именно: 1) корабельных дизелей; 2) воздушных компрессоров; 3) холодильных систем; 4) дизелей, эксплуатируемых на суше; 5) дизелей локомотивов; 6) турбоальтернаторов.

Встречающиеся в этих системах комбинации металлов включают в себя чугун, сталь (иногда оцинкованную), медь и ее сплавы и в одном случае нержавеющую сталь.

Для первого случая (двигатель корабля) процесс ингибирования применяется с 1953 г., так что теперь после четырехлетнего опыта можно утверждать, что получены удовлетворительные результаты [101].

#### ВЕЩЕСТВА, КОТОРЫЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ, ЗАМЕДЛЯЮТ ИЛИ УСКОРЯЮТ КОРРОЗИЮ

**Кислород.** Из всех многочисленных веществ, которые стимулируют коррозию при низких концентрациях, но подавляют ее при высоких концентрациях, наибольший интерес представляет кислород; его поведение уже рассматривалось в связи с работами Миерса по изучению капель в атмосферах, содержащих кислород и азот (стр. 132). Однако для практических целей растворимость кислорода так низка, что, кроме случаев, когда величина pH велика или когда присутствует другой ингибитор, его можно считать стимулятором коррозии. Однако в жесткой воде, содержащей бикарбонат кальция, присутствие кислорода может способствовать образованию защитной пленки (стр. 153), в то время как многие из общепризнанных ингибиторов, например фосфат натрия, эффективны только в присутствии кислорода (стр. 131). Ханкок и Майн считают, что малая эффективность и ненадежность кислорода как ингибитора в чистой воде обусловлена низкой проводимостью воды. Если можно ввести соль, которая увеличивает проводимость воды, но не ускоряет анодный процесс, то катодное восстановление кислорода, происходящее на расстоянии от слабой точки в пленке, будет увеличивать плотность анодного тока в этой точке; анодный ток может достичь такого значения, при

котором потенциал смещается настолько, что становится возможным образование окисла, и слабое место независимо от его характера залечивается. Таким образом, Ханкок и Майн объясняют механизм замедления коррозии в присутствии кислорода, бензоата, ацетата и солей борной кислоты. Такое объяснение оказывается полезным. Конечно, если кислород становится эффективным катодным стимулятором на расстоянии от слабой точки, то для продолжения анодного процесса должно сильно увеличиться количество ион-атомов металла, находящихся в соответствующем состоянии, которые должны перейти в раствор. Если, однако, ионы металла не могут быть доставлены в необходимом количестве, то можно ожидать протекания противоположной реакции (образование твердого окисла с последующим восстановлением слабых мест в пленке).

Ясно, однако, что соль не должна давать такие ионы, которые уменьшают энергетический барьер между металлом и жидкостью; поэтому различные соли, такие как хлориды, не способствуют установлению пассивного состояния; в действительности они оказывают обратное действие.

**Фториды.** Чапман нашел, что разбавленный раствор фтористого калия вызывает коррозию железа почти также быстро, как и соответствующий раствор хлористого калия, однако при концентрациях выше 0,8 *n.* коррозия внезапно прекращается. Очевидно, что растворимость фтористого двухвалентного железа уменьшается в присутствии избыточного количества ионов фтора. Таким образом, вещество, которое в разбавленном растворе рассматривается как «растворимое», в концентрированных растворах фтористого калия должно быть причислено к соединениям, образующим пленку и замедляющим коррозию [102].

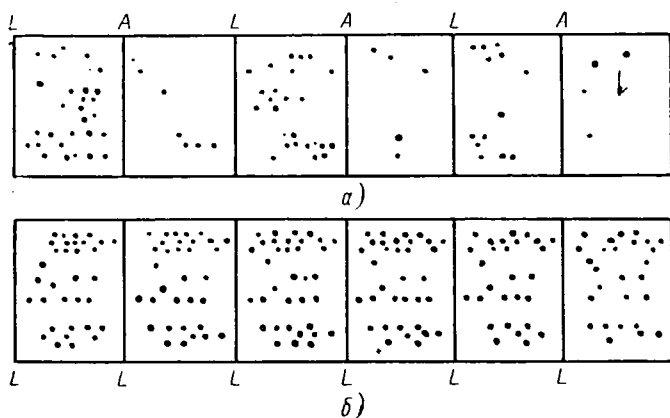
**Карбонаты и бикарбонаты.** Вероятно, по таким же причинам бикарбонат натрия или карбонат натрия при низких концентрациях вызывают быструю коррозию железа. В концентрированных же растворах этих солей железо не корродирует, если отсутствуют хлориды и сульфаты. При критических концентрациях трудно что-либо предсказать. Из двух образцов один может покрыться ржавчиной, а другой остаться чистым; их поведение зависит от предыдущего состояния; длительное пребывание образцов в воздухе снижает «вероятность» коррозии (см. стр. 54). Значения критических концентраций меняются в зависимости от природы железа или стали и других обстоятельств. В экспериментах Миерса с царапинами (стр. 54) было установлено, что критическая концентрация оказалась равной 0,07 *M* бикарбоната натрия. Для многих целей удобно использовать буферные смеси карбоната-бикарбоната, как например в экспериментах по изучению явлений, связанных с разрывом и восстановлением пленки, которые описаны ниже.

**Иллюстрация явлений, разрыва и восстановления пленки.** На угольной пластинке из отшлифованной и обезжиренной стали, нагретой в течение 40 мин. до появления цветов побежалости при температуре 200°, были проведены параллельные царапины с помощью толстой граммофонной иглы, нагруженной 200 г; затем пластинку поместили в наклонном положении в буферный раствор, содержащий карбонат натрия и бикарбонат натрия при концентрации каждого из них 0,011 *M*. Царапины целиком находились в растворе, но верхняя часть каждого образца оставалась сухой; на этой части царапин не было. Через 5 мин. образец вынимали из раствора на воздух и приводили в контакт с фильтровальной бумагой, пропитанной тем же раствором. Образец помещали в горизонтальном положении на 5 мин., причем мокрая фильтровальная бумага под действием капиллярных сил прилипала к поверхности; на фильтровальной бумаге появились следы в местах, где в царапинах зарождалась коррозия. Затем образец снова помещали в электролит; на фильтровальной бумаге, которая после погружения образца в раствор автоматически отделялась от поверхности металла, сохранились ржавые пятна, которые соответствовали первоначальному распределению

коррозии на металле. Через 5 мин. образец снова вынимали, накрывали новой фильтровальной бумагой, на которой появлялись пятна, соответствующие новому распределению коррозии на металле и так далее. Эта работа велась при температуре 25° С в термостатированной комнате.

В одном из экспериментов два образца подвергались различным циклам. С первым образцом (фиг. 40, а) последовательно, через каждые пять минут, проводили следующие операции: 1) погружение в раствор (см. *L*); 2) выявление точек коррозии на прилипшей мокрой бумаге, которую потом высушивали фильтровальной бумагой; 3) выдержка, сушка на воздухе (см. *A*); 4) выявление точек коррозии на прилипшей мокрой бумаге; после чего следовало повторение операций 1), 2), 3), 4), 1), 2), 3), 4) и так далее.

Другой образец (фиг. 40, б) не подвергался *A*-обработке; весь цикл состоял из 5-минутных *L* периодов, следовавших один за другим с перерывами



Фиг. 40. Распределение точек коррозии на образце:

а — при последовательных пятиминутных погружениях образца в раствор (*L*) и выдержке его на воздухе (*A*); б — при последовательных пятиминутных погружениях образца в раствор.

в 5 мин., в течение которых выявлялись точки коррозии на прилипшей мокрой бумаге.

Из фигуры видно, что если поверхность не подвергается непосредственному действию воздуха (кислород может, конечно, диффундировать через мокрую бумагу во время процесса выявления точек коррозии), то распределение коррозии почти не меняется. Наоборот, когда образец в промежуточные периоды просушивался на воздухе, то после этого было обнаружено, что старые точки коррозии исчезали; при последующем погружении появлялись новые точки, но уже в других местах. Эти результаты, которые были подтверждены и другими опытами, показывают, что в действительности воздух способствует заживлению тех участков, где имеет место активная коррозия, однако после такого заживления коррозия может развиться в любом другом месте. Разрывы в пленке время от времени появляются спонтанно, но если в других точках, расположенных поблизости, уже протекает активный процесс коррозии, то они не подвергаются активной коррозии, поскольку они электрохимически защищаются. Если же коррозия в этих точках заживается под влиянием воздуха, то в новых разрывах в пленке, которые случайно появляются вдоль линии царапин, может развиваться активная коррозия [103].

Аргументы, приведенные на стр. 106, указывают на то, что пленка будет периодически разрываться по обоим сторонам царапин или в других местных дефектах, которые вызывают напряжения сжатия и растяжения, находящиеся в равновесии. Таким образом, явление разрыв — заживление пленки не должно вызывать удивления.

Эти экспериментальные наблюдения ясно показывают, почему образующаяся на воздухе пленка не может предотвратить коррозию в тяжелых условиях, в то время когда в не слишком агрессивных условиях она может определить дальнейшее поведение металла; так, выдержка металла на воздухе может усилить сопротивление коррозии в электролитах, занимающих промежуточное положение между агрессивными и замедляющими коррозию (стр. 54), а также способствовать сохранению металла в некоторых атмосферах (стр. 445).

Явление, связанное с разрывом и восстановлением пленки помогает также нам понять, почему необходимо поддерживать малую концентрацию ингибитора в воде даже после того, как непрерывная пленка образовалась на всей поверхности. Железо, погруженное на некоторое время в раствор хромата калия, не испытывает заметного изменения, однако оно начнет постепенно корродировать, если его переместить в чистую воду. Благоприятное последствие хромата можно продлить, если устранить неупорядоченный слой материала (который образовался или после шлифовки, или в результате случайного повреждения поверхности). Это было продемонстрировано на образцах, которые подвергались по очереди: 1) шлифовке; 2) травлению в кислоте с целью устранения дефективных участков, на которых в первую очередь развивается коррозия; 3) погружению в электролит, содержащий хромат и хлорид в отношениях, при которых начинается местная коррозия; таким образом удалялся материал, чувствительный к коррозии; 4) удалению продуктов коррозии и, наконец, 5) промывке. Образцы, обработанные таким образом и помещенные в обычную воду, сохраняли пассивность в течение времени приблизительно в 100 раз больше, чем то, которое требовалось для образцов, не подвергнутых специальной обработке. Установлено, что образцы вели себя аналогичным образом при помещении их в воду из самых различных источников. При погружении в мягкие болотные воды, в которых необработанный образец железа покрывается продуктами коррозии приблизительно через час, потребовалось несколько дней, для того чтобы обработанный таким образом образец начал корродировать. Жесткая вода из известнякового источника приобретала окраску, характерную для ржавчины, через день после погружения в нее необработанного металла; в случае же обработанного образца для появления окраски потребовалось несколько месяцев. Описанный процесс обработки металлов, вероятно, не имеет никакого практического значения, однако он может служить подтверждением правильности развитых выше взглядов [104].

#### ДРУГИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ЗАМЕДЛЕНИЯ КОРРОЗИИ

**Замедление коррозии в отсутствие нерастворимых анодных или катодных продуктов.** В большинстве рассмотренных случаев замедление можно отнести за счет защитных или препятствующих коррозии веществ, образующихся в результате анодной или катодной реакции. Обычно, когда процесс коррозии приостанавливается, то на металле обнаруживается окисная пленка (для железа окись трехвалентного железа), в которой обычно имеются включения некоторого другого соединения в изолированных точках, где в отсутствие ингибитора обычно начиналась бы коррозия. Имеются, однако, случаи, когда важную роль играют другие факторы. Они будут рассмотрены ниже.

**Адсорбция.** Добавление некоторых органических соединений (обычно амины или замещенная мочевины) к кислотам в значительной степени снижает скорость коррозии, не останавливая ее полностью. Эти соединения, которые будут рассмотрены в главе XI, хорошо известны как «замедлители», и уменьшение скорости коррозии ими обуславливается адсорбцией органических соединений. Даже в почти нейтральных растворах коллоидные частицы органических веществ тормозят процесс коррозии, что было показано в класси-

ческой работе Френда. Он нашел, например, что действие, оказываемое ацетатом свинца или сульфатом меди на цинк, сильно ослабляется агар-агаром и другими коллоидами; присутствие агар-агара в дистиллированной воде снижает коррозию железа до 2,7% ее первоначальной величины, а коррозию свинца до 1,5%, действие же дистиллированной воды на цинк практически полностью прекращается; яичный альбумин и трагант обладают аналогичными замедляющими свойствами, которые в основном обуславливаются адсорбцией коллоидов на поверхности металла [105].

Действительно, в некоторых случаях коллоиды адсорбируются на металлической поверхности. Удаление желатина из электролита было непосредственно продемонстрировано Моррисом, а отношение поверхности, покрытой коллоидами, было вычислено Маху, взгляды которого на процесс адсорбции заслуживают изучения [106].

Возможно, что на поверхности никогда не бывает непрерывного слоя адсорбированных молекул, но адсорбция может вызвать эффект вне зависимости от величины поверхности, которая покрыта, так как молекулы адсорбируются в точках с наибольшей свободной энергией, где обычно и начинается коррозия. В нейтральных солевых растворах, где обычно имеется окисная пленка, этими точками могут быть разрывы или слабые места в пленке; в кислотах, где металлическая поверхность часто свободна от пленки, молекулы адсорбируются обычно в местах беспорядочного расположения атомов (особенно на участках, где ион-атомы неестественно удалены друг от друга, так что для их перехода в электролит в виде катионов требуется меньшая энергия); этими точками могут служить также выступы, образованные краями незаполненных атомных рядов, и в особенности углы, образованные концами этих неполных атомных рядов.

В различных случаях адсорбция может быть обусловлена физическими силами подобно тем, которые существуют между молекулами в электролите, или химическими силами, такими как силы атомных связей в молекуле. В первом случае (физическая адсорбция) молекулы могут адсорбироваться и десорбироваться в различных точках поверхности, в то время как во втором случае (химическая адсорбция) более вероятным является то, что адсорбированные вещества остаются прочно связанными с поверхностью. Это различие может представлять практический интерес, так как во втором случае любой процесс коррозии будет, вероятно, сконцентрирован в местах, которые остались непокрытыми адсорбированными молекулами, и, таким образом, интенсивность коррозии, вероятно, будет больше, чем в том случае, когда коррозия протекает сначала в одной незащищенной точке, а затем в другой. С другой стороны, химическая адсорбция, которая может снизить химическую активность атомов на поверхности металла в чувствительных точках, имеет то преимущество, что она уменьшает общую коррозию в большей степени, чем физическая адсорбция.

В ряде случаев эти два вида адсорбции могут протекать одновременно. Это может объяснить результаты Хакермана и Кука, которые сначала промывали порошок из стали растворами алифатической кислоты, амина или сложного эфира в бензине, а потом свежим растворителем; при этом часть вещества могла вымыться, но часть оставалась адсорбированной. Коррозионная активность порошка (измеряемая временем, необходимым для выделения определенного объема водорода при помещении порошка в 4н. соляную кислоту) падала с увеличением количества адсорбированного вещества, что непосредственно указывает на то, что адсорбция уменьшает (но не прекращает) процесс коррозии. Они пришли к заключению, что кислоты и амины адсорбируются на различных участках и последовательная обработка реагентами обоих типов более эффективна, чем обработка одним видом ингибитора. Цепочки, состоящие приблизительно из десяти атомов углерода, дают лучший эффект; более длинные цепочки являются менее эффе-

тивными, особенно после того, как вещества, обладающие обратимой адсорбцией, вымываются [107].

В течение долгого времени велась дискуссия о механизме действия ингибиторов (амины и тиомочевина) при кислотной коррозии; происходит ли замедление благодаря торможению анодной или катодной реакции, или же ингибитор блокирует поверхность, изолируя ее от действия кислоты. Обширные исследования, проведенные Хором и Холлидеем, показали, что в данном случае могут замедляться как анодная, так и катодная реакции<sup>1</sup>. Хинолины являются в основном анодными ингибиторами, но при высоких концентрациях они замедляют также и катодную реакцию; тиомочевина замедляет обе реакции — катодную реакцию, главным образом, при низких концентрациях, а анодную реакцию при высоких концентрациях вещества. Из этой статьи нелегко сделать обобщения, однако ее, конечно, следует изучить в оригинале [108].

В ряде случаев многие простые соединения углерода могут тормозить процесс коррозии в кислоте. Улиг, например, показал, что окись углерода сильно замедляет коррозию нержавеющей стали в соляной кислоте, что в основном объясняется адсорбцией [109].

**Отдача электронов металлу.** Хотя обычно можно считать, что лучшие ингибиторы являются одновременно сильно адсорбирующимися веществами, существует много исключений. Другие факторы также могут играть роль в процессе замедления. В случае химической адсорбции переход электронов из адсорбированного вещества в металл может помешать протеканию анодной реакции, так как при анодной реакции электроны также остаются в металле. Эти идеи были развиты Хакерманом с целью объяснить особую эффективность органических соединений, содержащих серу, которые он считает лучшими донорами электронов, чем соединения, содержащие кислород или азот [110].

**Различное действие поверхностно-активных веществ.** Обширная работа Холнеса, Росса и Лангстафа по изучению процесса коррозии меди, железа, олова, никеля и алюминия показывает, что в почти нейтральных растворах молекулы, которые концентрируются в электролите вблизи металла, могут влиять на коррозию различным образом. Одни усиливают коррозию, другие понижают ее, третьи же вообще не оказывают никакого влияния. Аналогично Пиатти обнаружил, что некоторые смачивающие агенты могут предотвратить появление питтинга на стали в водопроводной воде, но не в других водах. Из двух производных одного и того же вещества — моноацилированного диамина — одно соединение — гидрохлорид — почти полностью прекращало коррозию, в то время как другое — метиламмоний метасульфат усиливало ее. Часто этим явлениям нельзя дать вполне определенного объяснения. Возможно, адсорбция на окисной пленке молекул, в которых положительные и отрицательные заряды неравномерно распределены по цепочке атомов, может изменять электрическое поле, благоприятствующее проникновению ионов металла через слабые места в пленке, и таким образом способствовать или мешать появлению коррозии<sup>2</sup>. Каково бы ни было объяснение, этот

<sup>1</sup> Из скорости коррозии образцов, подвергнутых анодной или катодной поляризации, они вычисляли «истинный анодный ток». Потом определяли значение истинного катодного тока, вычитая внешний анодный ток из истинного анодного тока или же добавляя внешний катодный ток к истинному анодному току.

<sup>2</sup> Другое возможное объяснение меняющегося поведения различных веществ можно найти при рассмотрении их влияния на поверхностную энергию между окислом и водой. По приращению, объясненной на стр. 106, на поверхности металла, которая выдерживалась на воздухе так долго, что разрыв пленки практически прекратился, может возобновиться процесс разрыва пленки, если поверхность увлажняется электролитом, содержащим вещество, которое уменьшает поверхностную энергию; вещество, которое увеличивает поверхностную энергию, может прекратить появление разрывов в пленке, которые возникли при нахождении металла на воздухе. Окончательно этот вопрос еще не выяснен, и его дальнейшее исследование было бы желательным.

вопрос представляет практический интерес в виду использования поверхностно-активных веществ при водоочистке, и эти работы заслуживают изучения [111].

**Электрокапиллярность и ингибирование.** Значительный интерес представляет применение к коррозии идей, развитых в работах по полярографии и электрокапиллярным явлениям. Первые имеют практическую ценность для определения следов ингибиторов. В основном благодаря большой работе, сделанной Гейровским, капельный ртутный электрод используется для исследования катодной реакции на непрерывно обновляемой поверхности. Если на капельном электроде потенциал непрерывно меняется в направлении, способствующем восстановлению веществ, находящихся в электролите, то ток будет скачком увеличиваться, когда потенциал примет значение, соответствующее восстановлению любого индивидуального вещества; высота волны на полярографической кривой характеризует концентрацию присутствующего в электролите вещества. Если раствор содержит кислород, то мы сначала получим волну, соответствующую восстановлению кислорода до  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а затем волну, соответствующую восстановлению кислорода до  $\text{OH}^-$ . Если потенциал понижать и дальше, то на кривой появятся волны, соответствующие восстановлению любого из присутствующих в электролите металлов, сначала балгородных, потом менее благородных и, наконец, щелочных металлов, так как при этих условиях очень вероятным становится образование амальгамы натрия и калия. Капельный ртутный электрод представляет большой интерес как аналитическое средство для определения малых концентраций металла в электролите. Прибор сначала калибруется с помощью электролитов, содержащих известные концентрации веществ, затем его можно использовать для определения неизвестных концентраций металла в другом электролите, поскольку высота волны обычно пропорциональна концентрации вещества.

В настоящее время установлено, что иногда, когда потенциал достигает значения, при котором происходит восстановление (например) кислорода, наблюдается временный скачок тока до необычно высокого значения, после чего ток падает до нормальной величины. Теория полярографических максимумов все еще является предметом дискуссии. Однако несомненно, что это явление связано с адсорбционным эффектом, благоприятствующим доставке восстанавливающегося вещества, так как при добавке к электролиту капиллярно-активного вещества максимум понижается и, в конце концов, подавляется. Это, вероятно, обусловлено тем, что капиллярно-активное вещество адсорбируется лучше, чем вещество, восстанавливающееся на катоде. Уменьшение максимума позволяет определить концентрацию веществ, присутствующих в электролите, которые особенно легко адсорбируются. Это как раз те вещества, которые в ряде случаев действуют как ингибиторы, и снижение максимума может служить полезным методом для обнаружения и приблизительного определения ингибиторов, присутствующих в малых количествах. Исследователи в Ферраре наблюдали снижение максимума в результате действия тиомочевины и других ингибиторов травления. Кампбел показал, что с помощью ртутного капельного электрода можно обнаружить и определить неизвестный ингибитор, присутствующий во многих естественных водах и предотвращающий коррозию медных труб [112]. Использование капельного ртутного электрода с целью определения следов металла кратко описывается Поттером [113].

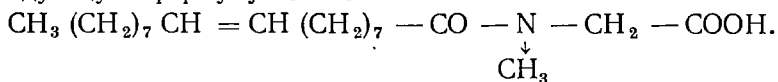
Другие идеи из теории электрокапиллярных явлений еще мало используются при решении коррозионных проблем. Интересующихся этим вопросом можно отослать к работам [114].

**Практическое использование продуктов замещения аммиака.** Использование аммиака в котлах рассматривается в главе XII. Так как аммиак является летучим веществом, то он может достигнуть определенных частей



системы, где конденсируется влага. Продукты замещения аммиака используются в паровых отопительных системах, и в паровых котлах. Эти вещества способствуют нейтрализации кислоты, обусловленной наличием двуокиси углерода, но некоторые из них, такие как октадециламин, очень плохо растворимы и не могут дать ощутимой щелочной реакции; вероятно, они действуют как адсорбирующиеся ингибиторы. Циклогексиламин широко используется в системах парового отопления.

Амины используются в нефтяной промышленности для предотвращения коррозии, которая вызывается водой, содержащейся в нефти. В большинстве американских нефтяных скважин используются ингибиторы, растворяющиеся в нефти, но диспергирующиеся в водной фазе; некоторые концерны используют ингибиторы, растворяющиеся в воде, но нерастворяющиеся в нефти [115]. Состав ингибиторов не всегда известен, но одно из соединений, растворимых в нефти, которое обладает замедленными свойствами, имеет следующую формулу [116]:



Алифатический диамин высокого молекулярного веса дает удовлетворительные результаты при уменьшении коррозии внутренних поверхностей труб в скважинах [117].

Аммиак широко используется на предприятиях по крекингу нефти для предотвращения коррозии, вызываемой сероводородом или хлористым водородом, возникающим в результате гидролиза хлористого магния, имеющегося в водной фазе нефти. Отмечается, что метилдиэтанолламин с успехом используется для обезвреживания сероводорода и двуокиси углерода. Полезны также многочисленные патентованные ингибиторы, строение которых еще неизвестно.

Найдено, что смеси сульфоновых кислот с аминами способствуют сильному замедлению коррозии в нефти, действуя совместно лучше, чем каждое вещество в отдельности. Возможно, что истинным ингибитором является сульфонат амина. В отсутствие нефти эти ингибиторы неэффективны. Их функции заключаются, вероятно, в том, что они способствуют прилипанию нефти к металлу. Возможно, что полярные концы молекул притягиваются к металлу, а другие их концы соединяются с частицами нефти. Таким образом, последние прикрепляются к поверхности металла, образуя на нем сплошную защитную пленку нефти [118].

**Влияние частичного покрытия на увеличение скорости доставки кислорода.** Как было объяснено в главе IV, в отсутствие ингибитора увеличение скорости доставки кислорода (которое имеет место, например, в размещаемых электролитах) может сильно снизить или даже полностью предотвратить коррозию. Рассмотрим, с какой скоростью переходят в электролит ионы металла с участка, чувствительного к коррозии в отсутствие кислорода; если доставлять к этому месту кислород со скоростью гораздо большей, чем скорость перехода ионов металла в электролит, то в этом месте всегда будет находиться растворенный кислород, и можно надеяться, что переход ионов в электролит будет прекращен благодаря тому, что катионы металла, превращаясь в окисел, будут оставаться на поверхности. Если скорость доставки кислорода меньше эквивалентной скорости образования ионов металла, то доставка кислорода не будет предшествовать переходу металла в электролит, а будет стимулировать коррозию, так как кислород принимает участие в катодной реакции, протекающей на участке, прилегающем к чувствительной к коррозии точке.

В отсутствие другого ингибитора кислород предотвращает или ослабляет коррозию лишь в исключительных условиях, таких, которые имеют, например, место в сильно размещаемых электролитах.

Если, однако, большая часть поверхности покрыта адсорбированными молекулами или трехмерной пленкой окиси, то доставка кислорода к любому непокрытому участку будет улучшаться, так как теперь даже в неразмешиваемых электролитах благодаря диффузии из всех направлений кислород может достичь этих участков<sup>1</sup>. Таким образом, в условиях, при которых в другом случае возникла бы коррозия, может появиться окисная пленка. Возможно, что это может объяснить действие таких веществ, как бензоат натрия, в присутствии которого образующаяся защитная пленка состоит в основном из окисла.

Эту идею можно использовать для объяснения механизма действия конденсированных фосфатов. Если они образуют пленку на катодных участках, то кислород препятствует переходу металла в виде ионов на тех участках, которые в противном случае были бы анодами. Даже в этом случае движение электролита необходимо для обеспечения доставки кислорода, однако скорость движения, которая в отсутствие фосфата для предотвращения коррозии мала, в данном случае становится достаточной даже при относительно низком значении рН. Если концентрация фосфата слишком низка, движение электролита увеличивает коррозию (стр. 157).

Это объяснение выдвигается как предположительное и возможно, что оно окажется неверным. В случае замедления бензоатами, ацетатами и подобными органическими солями механизм их действия, основанный на перемещении бензил, ацетил или других радикалов, оставляющих кислород на металле, может оказаться более вероятным. Объяснение, выдвинутое Хенкоком и Майном, также (стр. 140) заслуживает рассмотрения.

**Ингибирование веществами, которые препятствуют образованию незакрепленных продуктов коррозии.** Если на образце железа, помещенном в воду или водный электролит, в каком-нибудь чувствительном месте образуется небольшое количество незакрепленных на поверхности продуктов коррозии, то это может препятствовать достаточному доступу кислорода (или ингибитора, если он присутствует), и коррозия будет продолжаться. Если неплотно прилегающие к поверхности продукты коррозии удалить, то

<sup>1</sup> Представим себе маленький круглый непокрытый участок с радиусом  $r$  и площадью  $A$  ( $\pi r^2$ ), окруженный участком, покрытым пленкой. Ясно, что число атомов, обладающих энергией, достаточной для их перехода в электролит, в данное время прямопропорционально  $A$ , тогда как скорость доставки кислорода, как будет показано ниже, будет пропорциональна  $\sqrt{A}$ ; так что, несмотря на большое значение  $A$ , действительная скорость доставки кислорода ниже, чем та скорость, которая требуется для пассивности. Обратное справедливо, если  $A$  достаточно мало. Таким образом, при чрезвычайно малых размерах непокрытого участка концентрация кислорода в электролите будет достаточна для поддержания пассивного состояния, в то время как та же концентрация недостаточна для предотвращения коррозии в случае больших непокрытых участков.

Действительная скорость доставки кислорода при критических условиях, когда кислород потребляется, как только он достигает поверхности, определяется величиной  $C/R$ , где  $C$  — это концентрация кислорода в массе электролита, а  $R$  — величина, характеризующая сопротивление диффузии. Пути, по которым происходит диффузия кислорода, будут приближаться к непокрытому участку радиально, пока они не войдут к полусфере радиуса  $r$ . После этого они будут приближаться к металлу по нормали. В действительности переход от радиальной к нормальной части осуществляется постепенно, но для настоящих целей мы можем предположить, что переход осуществляется скачком. Представим  $R$  как  $R_1 + R_2$ , где  $R_1$  и  $R_2$  соответственно представляют сопротивление радиальной и нормальной частей.  $R_1$  — это сумма сопротивлений многочисленных элементарных полусферических оболочек площадью  $2\pi r^2$  и толщиной  $dr$ , так что

$$R_1 = \int_{p=\infty}^{p=r} = \frac{D}{2\pi r^2} dr = \frac{D}{2\pi} r^{-1},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии. Ясно, что  $R_2$  также должно быть пропорционально  $r^{-1}$ , так как если бы  $R_2$  было пропорционально любой другой степени  $r$ , то величина  $R_1 + R_2$  зависела бы от выбранной единицы длины. Итак,  $R = (R_1 + R_2)$  пропорционально  $r^{-1}$ , и скорость доставки кислорода для любого фиксированного значения  $C$  пропорциональна  $\sqrt{A}$ .

вероятность избежания коррозии повышается. Если электролит содержит некоторые соединения, препятствующие образованию незакрепленных на поверхности продуктов коррозии или изменяющие их физическую природу таким образом, что нет помехи для доступа кислорода (или других веществ, образующих пленку), то коррозия может сильно снизиться. Было найдено, что многоатомные спирты действуют подобным образом; выше определенной концентрации они пептизируют продукты коррозии железа (именно переводят их в коллоидное состояние). Общая скорость коррозии падает, а образующееся железо находится в растворе. Их эффективность увеличивается с количеством групп ОН, таким образом сорбит (имеющий шесть групп) более эффективен, чем эритрит (имеющий четыре группы), который, в свою очередь, более эффективен, чем глицерин (имеющий три группы). Гликоль, имеющий две группы, наименее эффективен [119].

Возможно, что хорошая защита, получающаяся в смеси хроматов и конденсированных фосфатов, должна быть объяснена таким же образом (стр. 139). Другие примеры описаны Кингом; он обнаружил, что эффективность хроматов как замедлителей коррозии в электролите, содержащем нитрат калия и соляную кислоту, можно часто увеличить, добавив в электролит вещества, способствующие комплексообразованию и образованию клешневидных осадков и предотвращающие, таким образом, образование осадков, не скрепленных с поверхностью. Очевидно, что защита железа увеличивается при добавлении этилдиаминтетрауксусной кислоты к хромату, хотя питтинг, в конце концов, появляется<sup>1</sup>.

Защита цинка улучшается при добавлении фтористых соединений, хотя в последнем случае для объяснения механизма действия смеси хроматов и фторидов предложено больше, чем одно объяснение [120]. Улиг считает, что конденсированные фосфаты действуют аналогичным образом, удаляя гидратированную окисную пленку и обеспечивая этим самым более высокую концентрацию кислорода на поверхности при данной его концентрации в растворе [121].

**Зависимость защиты от предыдущей выдержки металла в кислороде.** Наконец, мы можем смело показать, почему при критических концентрациях ингибитора поведение металла зависит от его предыстории, а практически от длительности выдержки его на воздухе. Вспомним работу Миерса (стр. 54), посвященную исследованию процессов коррозии железа, подвергнутого царапанию. В этих работах после нанесения царапины железо выдерживалось на воздухе различное время перед нанесением на его поверхность капель 0,07M бикарбоната натрия. В то время как коррозия после 0,25-минутной выдержки на воздухе появлялась в 84% капель, она постепенно падала с увеличением длительности выдержки и равнялась только 27% после 1024 мин. выдержки.

Нанесение царапин приводит к появлению вдоль каждой стороны царапины зоны металла с растягивающими напряжениями, располагающейся над зоной с напряжениями сжатия (стр. 105). Если нет окисления, то напряжения будут находиться в равновесии, однако переход внешнего растянутого слоя в окисел приведет к тому, что материал, находящийся в сжатом состоянии, будет в избытке по сравнению с материалом, находящимся в растянутом состоянии, и атомы металла в зоне напряжения сжатия начнут двигаться дальше, растягивая пленку. Если пленка образуется в результате внешнего движения, то имеется возможность появления достаточного количества вакансий у основания, которые не обеспечат хорошего сцепления пленки с поверхностью, и в некоторых местах может появиться полость между пленкой и металлом, распространяющаяся на значительное расстояние. Если это

<sup>1</sup> Сорнхил замечает, что натриевая соль этилдиаминтетрауксусной кислоты обладает щелочными свойствами и может вызывать коррозию меди.

так, то имеется вероятность, что пленка в этом месте разорвется. Затем возникнет новая пленка, наблюдается последовательно разрыв и залечивание.

Однако постепенно напряжения в зоне сжатия будут использованы и разрыв станет менее частым. Чем дольше металл выдерживается на воздухе, тем меньше вероятность разрыва пленки, когда капля помещается в положение, при котором истинная скорость доставки кислорода меньше той скорости, которая необходима для обеспечения пассивности. Таким образом, количество капель, в которых появляется коррозия, будет непрерывно падать с увеличением времени выдержки металла на воздухе.

### Прочие ссылки

Технические аспекты проблемы обработки воды ингибиторами можно найти в работах [122]. Теоретические аспекты даны в работах [123]. Что касается проблем физической и химической адсорбции, см. в работе [124].

Особое внимание должно быть уделено различным точкам зрения на проблему ингибирования, изложенным на международном коллоквиуме по пассивности металлов [125]. Возможность адсорбции подчеркивается в статьях Улига и Хакермана; важность образования пленок обсуждается Эвансом. Статьи Картледжа, посвященные пертехнецию, Козна и Бека — хроматам, Бука и Лайдхайзера — катионному эффекту и Прайера — влиянию различных соединений на коррозию алюминия, заслуживают тщательного изучения. Точка зрения автора на процесс ингибирования в упрощенной форме изложена на стр. 903 этой книги.

Читателям следует также изучить последнюю информацию, касающуюся процесса ингибирования. Опытная обработка вспомогательной охлаждающей системы силовой станции описывается Райдом [126]. Последние сообщения показывают, что бораты, которые уже широко используются в США, с успехом применены для защиты двигателей внутреннего сгорания, выпускаемых одной крупной английской фирмой [127].

### ЛИТЕРАТУРА

1. U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1924, 43, 315T; J. electrochem. Soc. 1956, 103, 73, esp. p. 77.
2. U. R. Evans, Trans. electrochem. Soc. 1936, 69, 213; E. Chyzewski and U. R. Evans, *ibid.* 1939, 76, 215.
3. H. B. Jonassen, Corrosion 1958, 15, 375t.
4. U. R. Evans, J. Inst. Met. 1925, 33, 27, esp. p. 31.
5. J. E. O. Mayne and J. W. Menter, J. chem. Soc. 1954, p. 103; M. J. Pryor and M. Cohen, J. electrochem. Soc. 1951, 98, 263.
6. J. E. O. Mayne with M. J. Pryor and J. W. Menter, J. chem. Soc. 1949, p. 1831; 1950, p. 3229; 1954, p. 99.
7. R. B. Mears and U. R. Evans, Proc. roy. Soc. (A) 1934, 146, 153, esp. p. 164; Trans. Faraday Soc. 1935, 31, 527, esp. p. 530.
8. F. Wormwell and H. C. K. Ison, Chem. and Ind. (Lond.) 1951, p. 293.
9. M. J. Pryor, M. Cohen and F. Brown, J. electrochem. Soc. 1952, 99, 542; M. J. Pryor, *ibid.* 1955, 102, 163, 199C.
10. E. C. Groesbeck and L. J. Waldron, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1931, 31, II, 285; cf. H. H. Uhlig, D. N. Triadis and M. Stern, J. electrochem. Soc. 1955, 102, 59; esp. fig. 2, p. 60.
11. M. Cohen, Priv. Comm., Oct. 17, 1957.
12. J. Weiss, Ann. Rep. Progr. Chem. 1947, 44, 60, esp. pp. 74, 75; D. R. Goddard, E. D. Hughes and C. K. Ingold, Nature 1946, 158, 480; E. G. Cox, G. A. Jeffrey and M. R. Truter, *ibid.* 1948, 162, 258.
13. T. P. Hoar and U. R. Evans, J. chem. Soc. 1932, p. 2476, esp. p. 2478.
14. M. J. Pryor, Z. Elektrochem. 1958, 62, 782.
15. U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1925, 44, 163T; 1927, 46, 347T; M. J. Pryor and M. Cohen, J. electrochem. Soc. 1953, 100, 203.
16. W. G. Palmer, J. Iron. St. Inst. 1949, 163, 421; M. L. Kahler and C. George, Corrosion 1950, 6, 331; H. L. Kahler and P. J. Gaughan, Industr. engng. Chem. 1952,

- 44, 1770; F. L. Whitney, Corrosion 1957, 13, 711t. See also Ride's method discussed on p. 164 of this book.
17. F. Wormwell and A. D. Mercer, J. appl. Chem. 1952, 2, 150; F. Wormwell, Chem. and Ind. (Lond.) 1953, p. 556. «Chemistry Research» 1957, p. 14 (H. M. Stationery Office).
18. D. M. Brasher and E. R. Stove, Chem. and Ind. (Lond.) 1952, p. 171.
19. P. Hancock and J. E. O. Mayne, J. appl. Chem. (in the press); M. Stern, J. electrochem. Soc. 1958, 105, 156C.
20. A. M. Peers and U. R. Evans, J. chem. Soc. 1953, p. 1093.
21. U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1927, 46, 347T; M. J. Pryor, Corrosion 1953, 9, 467, esp. p. 470.
22. G. Butler and H. C. K. Ison, Nature 1958, 182, 1229.
23. R. S. Thornhill, J. Iron St. Inst. 1942, 146, 73P; esp. p. 94P.
24. A. M. Peers and U. R. Evans, J. chem. Soc. 1953, p. 1093; A. M. Peers, Trans. Faraday Soc. 1955, 51, 1748.
25. P. Hersch, Nature 1957, 180, 1407; also Priv. Comm., Feb. 17, 1958.
26. P. Hancock and J. E. O. Mayne, J. appl. Chem. 1957, 7, 700.
27. G. H. Cartledge, J. phys. Chem. 1955, 59, 979; 1956, 60, 28, 32, 1037; 1957, 61, 973 (with R. F. Sympton); ibid. 1956, 60, 1571; J. Amer. chem. Soc. 1955, 77, 2658; Corrosion 1955, 11, 336t; W. D. Robertson, J. electrochem. Soc. 1951, 98, 94; M. J. Pryor and M. Cohen, ibid. 1953, 100, 203.
28. J. E. O. Mayne and M. J. Pryor, J. chem. Soc. 1949, p. 1831.
29. T. P. Hoar and U. R. Evans, J. chem. Soc. 1932, p. 2476; M. Simnad, J. Metals 1950, 188, 1220; D. M. Brasher and E. R. Stove, Chem. and Ind. (Lond.) 1952, p. 171; N. Hackerman and R. A. Powers, J. phys. Chem. 1953, 57, 139.
30. D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, A. D. Mercer and C. P. De, Nature 1957, 180, 27, 28 (2 letters); D. M. Brasher and A. H. Kingsbury, Trans. Faraday Soc. 1958, 54, 1214; see also Heiligenberg Symposium, Z. Elektrochem. 1958, 62, 619—827.
31. G. W. Mellors, M. Cohen and A. F. Beck, J. electrochem. Soc. 1958, 105, 332; also M. Cohen, Priv. Comm., Oct. 17, 1957.
32. M. Cohen and A. F. Beck, Z. Elektrochem. 1958, 62, 696.
33. H. Gerischer, Angew. Chem. 1958, 70, 285.
34. E. Deltombe, N. de Zoubov and M. Pourbaix, Cebelcor Rapport Technique No. 41 (1956), p. 19.
35. M. Pourbaix and N. de Zoubov in Cebelcor Rapports Techniques Nos. 49, 50 and 51; M. Pourbaix, Z. Elektrochem. 1958, 62, 670, but compare B. V. Ptitsyn and V. F. Petrov, J. gen. Chem. USSR 1956, p. 3233.
36. C. V. King, E. Goldschmidt and N. Meyer, J. electrochem. Soc. 1952, 99, 423.
37. F. Wormwell, Priv. Comm. Jan. 2, 1959.
38. M. Darrin, Industr. engng. Chem. 1946, 38, 368.
39. N. Hackerman and R. A. Powers, J. phys. Chem. 1953, 57, 139; cf. H. H. Uhlig and A. Geary, J. electrochem. Soc. 1954, 101, 215.
40. G. O. Okamoto, N. Nagayama and Y. Mitami, J. electrochem. Soc. Japan (English Version) 1956, 24, 69.
41. U. R. Evans, Natur. 1938, 142, 160.
42. R. S. Thornhill, Research 1952, 5, 324; C. van Brunt and E. J. Remscheid, Gen. Elect. Rev. 1936, 39, 128; Elect. Times 1941, 99, 373; M. Darrin, Corr. and Materials Protection, May, June 1947, p. 6; L. Cavallaro and A. Indelli, Bull. Centre d'Etude et de Documentation des Eaux 1951, No. 11, p. 41; Y. D. Yale, Corrosion 1946, 2, 85.
43. W. O. Kroenig and S. E. Pawlow, Korros. Metallsch. 1933, 9, 268.
44. «Chemistry Research» 1957, p. 15 (H. M. Stationery Office).
45. P. W. Sherwood, Corros. Tech. 1954, 1, 113.
46. A. Wachter (with S. S. Smith), Industr. engng. Chem. 1943, 35, 358; 1945, 37, 749.
47. T. P. Hoar, Corrosion 1958, 14, 103t.
48. R. S. Thornhill, Research 1952, 5, 324.
49. T. P. Hoar, J. Soc. chem. Ind. 1950, 69, 356; M. Cohen, R. Pyke and P. Marier, Trans. electrochem. Soc. 1949, 96, 260.
50. S. E. Bowrey, Trans. Inst. Marine Eng. 1949, 61, 57.
51. M. Darrin, Industr. engng. Chem. 1946, 38, 368.
52. W. D. Clark, Imperial Chemical Industries, Ltd., Priv. Comm., Feb. 28, 1958.
53. G. Bodländer, Z. phys. Chem. 1900, 35, 23; T. Schloesing, C. R. 1872, 74, 1552; 1872, 75, 70.
54. J. Tillmans and O. Heublein, Gesundheits-Ingenieur 1912, 35, 669.
55. M. Pourbaix, Soc. Roy Belge des Ingenieurs et des Industriels, 1952, No. 4, p. 17; also Cebelcor Rapport Technique No. 40 (1956).
56. E. L. Streatchfield, J. Soc. chem. Ind. 1939, 58, 313; J. C. Thresh, J. F. Beale and E. V. Suckling, «Examination of Waters and Water Supplies» (Churchill).
57. G. D. Bengough and O. F. Hudson, J. Inst. Met. 1919, 21, 37, esp. p. 75.

58. L. W. Haase, Arch. Metallk. 1949, 3, 114. Cf. R. S. Thornhill, Chem. and Ind. (Lond.) 1956, p. 403.
59. L. W. Haase, Werkst. u. Korrosion 1950, 1, 4; Vom. Wasser 1955, 22, 420; «Korrosion VIII» (1954—55), p. 94 (Verlag Chemie).
60. J. R. Baylis, Industr. engng. Chem. 1926, 18, 370; 1927, 19, 777; 1928, 20, 1191; J. New Eng. Water-Works Assoc. 1953, 67, 38.
61. J. N. Wanklyn and U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1949, 68, 171.
62. L. W. Haase «Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbildung im Wasserfach» 1951 (Verlag Chemie).
63. R. A. W. Haul and J. Markus, J. appl. Chem. 1952, 2, 298; H. T. S. Britton, S. J. Gregg and G. W. Winsor, Trans. Faraday Soc. 1952, 48, 63, 70.
64. Bull. Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux 1951, No. 11 presented by W. F. J. M. Kral (p. 3), G. Chaudron (p. 8) and E. S. Hopkins (p. 35); Industr. engng. Chem. 1952, 44, 1736—1760.
65. L. Lehrman and H. L. Schuldener, J. Amer. Water Works Assoc. 1951, 43, 175; J. W. Wood, J. S. Beecher and P. S. Laurence, Corrosion 1957, 13, 719t.
66. F. N. Speller, «Corrosion: Causes and Prevention» 1951, pp. 390—395 (McGraw-Hill); also Priv. Comm., March 22, 1958.
67. C. P. Hoover, J. Amer. Water Works Assoc. 1938, 30, 1802; 1942, 34, 1425. See also the handbook on «Water Quality and Treatment» 1951, pp. 293—299, published by the American Water Works Association.
68. U. R. Evans, Chem. and Ind. (Lond.) 1941, p. 867.
69. R. Cazaud, Rev. Metallurg. 1934, 31, 560; G. Schikorr, Z. Metallk. 1940, 32, 314, esp. fig. 1 and table 1, p. 315.
70. T. H. Rogers J. Inst. Met. 1949—50, 76, 597.
71. B. Topley Chem. Soc. Quarterly Review 1949, 3, No. 4, p. 345, and by T. Pitance, Bull. Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux 1950, No. 8, p. 471.
72. Chem. and Ind. (Lond.) 1952, p. 825.
73. G. B. Hatch and O. Rice, Industr. engng Chem. 1945, 37, 752; O. Rice, J. Amer. Water Works Assoc. 1947, 39, 552; P. N. Parham and C. W. Tod, Chem. and Ind. (Lond.) 1953, p. 628.
74. G. Seelmeyer, Werkst. u. Korrosion 1951, 2, 17.
75. M. Cohen, Trans. electrochem. Soc. 1946, 89, 105; G. B. Hatch, Industr. engng. Chem. 1952, 44, 1775, 1780.
76. R. Eliassen, Water and Sewage Works 1946, 93, R163; G. Ammer (Vom Wasser 1949, 17, 128).
77. R. S. Thornhill, Research 1952, 5, 324, esp. p. 331.
78. B. Raistrick, Chem. and Ind. (Lond.) 1952, p. 408; S. C. Shome, Bull. Central Electrochem. Res. Inst. Karaikudi 1954, 1, No. 4, p. 64; J. C. Lamb and R. Eliassen, J. Amer. Water Works Assoc. 1954, 46, 445; also J. C. Lamb, Priv. Comm., Jan. 18, 1955. Cf. J. L. Mansa and W. Szybalski, Corrosion 1952, 8, 381.
79. E. Olsen and W. Szybalski, Corrosion 1950, 6, 414; J. L. Mansa and W. Szybalski *ibid.* 1952, 8, 381.
80. R. F. Reitemeier and T. F. Buehrer, J. phys. Chem. 1940, 44, 535, 552; R. Brooks, L. M. Clark and E. F. Thurston, Phil. Trans. roy Soc. (A) 1950—51, 243, 145; M. Verbestel Travaux du Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux 1945, p. 256.
81. T. P. Hoar and J. H. Schulman, Nature 1943, 152, 102; J. W. McBain and K. E. Johuson, J. Amer. chem. Soc. 1944, 66, 9.
82. W. S. Patterson and A. W. Jones, J. appl. Chem. 1952, 2, 273.
83. P. Hamer, L. Powell and E. W. Colbeck, J. Iron St. Inst. 1945, 151, 109P. See also A. Ferri, Metallurg. ital. 1950, 42, 261.
84. E. L. Streatfield, Paper to Diesel Engine Users Association, Feb. 17, 1955.
85. B. G. Houseman, Chem. and Ind. (Lond.) 1956, p. 59.
86. R. J. Barham, Priv. Comm., Dec. 23, 1948.
87. P. Schläpfer and A. Bukowiecki, Mitteilungen über Kühl- und Frostschutz—mittel für den Motorfahrzeugbetrieb Schweiz. Ges. für das Studium der Motorbrennstoffe, Zürich, 1949.
88. G. E. Best and E. A. Roche, Corrosion 1954, 10, 217, 223.
89. G. G. Eldredge and R. B. Mears, Industr. engng. Chem. 1945, 37, 736, esp. p. 740.
90. D. Caplan and M. Cohen, Corrosion 1953, 9, 284.
91. F. Wormwell, A. D. Mercer and H. C. K. Ison, J. appl. Chem. 1953, 3, 22, 133; W. H. J. Vernon, F. Wormwell, E. G. Stroud and H. C. K. Ison, M. I. R. A. Bulletin 1948 (4th Quarter), p. 16; 1949 (4th Quarter), p. 19. See also W. H. J. Vernon, J. Soc. chem. Ind. 1947, 66, 137, esp. p. 138; F. Wormwell, Chem. and Ind. (Lond.) 1953, p. 556.
92. A. T. B. P. Squires, «Corrosion Inhibitors for Ethylene Glycol Water Coolants for Piston Engines» (Rolls-Royce) also Diesel Engine Users Association, Discussion, Feb. 17, 1955.
93. F. Wormwell, Chem. and Ind. (Lond.) 1953, p. 556; cf. P. F. Thompson and K. F. Lorking, Corrosion 1957, 13, 513t; L. C. Rowe, *ibid.* 1957, 13, 750t.

94. J. I. Bregman and D. B. Boies, *Corrosion* 1958, **14**, 275t.
95. S. B. Twiss and J. D. Guttentplan, *Corrosion* 1956, **12**, 311t.
96. T. H. Turner, *Corros. Prev. Control*, 1956, **3**, July, p. 29.
97. G. E. Best and J. W. McGraw, *Corrosion* 1956, **12**, 286t.
98. E. H. Hurst, *Corrosion* 1957, **13**, 696t.
99. C. W. Drane, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, pp. 403, 1367.
100. R. N. Ride, Symposium on Corrosion (Melbourne University), 1955—56, p. 267; *J. appl. Chem.* 1958, **8**, 175.
101. P. Hamer, *Priv. Comm.*, July 30, 1957.
102. A. W. Chapman, *J. chem. Soc.* 1930, p. 1546.
103. U. R. Evans, *Nature* 1946, **157**, 732; *J. electrochem. Soc.* 1956, **103**, 73, esp. p. 79.
104. U. R. Evans, *Nature* 1938, **142**, 160.
105. J. A. N. Friend and J. S. Tidmus, *J. Inst. Met.* 1925, **33**, 19;
- J. A. N. Friend and R. H. Vallance, *J. chem. Soc.* 1922, **121**, 466.
106. T. N. Morris, Report of Director of Food Investigation 1931, p. 192; W. Machu, *Korros. Metallsch.* 1934, **10**, 277, esp. p. 284; 1937, **13**, 1, 20; 1938, **14**, 324; *Trans. electrochem. Soc.* 1937, **72**, 333.
107. N. Hackerman and E. L. Cook, *J. electrochem. Soc.* 1950, **97**, 1.
108. T. P. Hoar and R. D. Holliday, *J. appl. Chem.* 1953, **3**, 502; cf. N. Hackerman and J. D. Sudbury, *J. electrochem. Soc.* 1950, **97**, 109; B. L. Cross and N. Hackerman, *Corrosion* 1954, **10**, 407.
109. H. H. Uhlig, *Industr. engng. Chem.* 1940, **32**, 1490; C. V. King and E. Rau, *J. electrochem. Soc.* 1956, **103**, 331, esp. p. 335.
110. N. Hackerman and A. C. Makrides, *Industr. engng. Chem.* 1954, **46**, 523; *J. phys. Chem.* 1955, **59**, 707.
111. H. Holness and T. K. Ross, *J. appl. Chem.* 1951, **1**, 158; 1952, **2**, 520, 526; H. Holness and R. D. Langstaff, *ibid.* 1956, **6**, 115, 140; T. K. Ross, *Metal Treatm.* 1953, **20**, 183. L. Piatti, *Werkst. u. Korrosion* 1952, **3**, 186.
112. A. Indelli and G. Pancaldi, *Gazz. chim. ital.* 1953, **83**, 555; H. S. Campbell, *J. appl. Chem.* 1954, **4**, 633.
113. E. C. Potter «*Electrochemistry*» (1956 edition), p. 203 (Cleaver—Hume). J. Heyrovský, *Trans. Faraday Soc.* 1924, **19**, 692; D. Ilkovič, *Coll. Trav. chim. Tchécosl.* 1936, **8**, 13.
114. A. Indelli and G. Pancaldi, *Cazz. chim. ital.* 1953, **83**, 555; C. P. De, *Nature* 1957, **180**, 803; H. G. Gatos, *ibid.* 1958, **181**, 1060.
115. *Corrosion* 1957, **13**, 743t, 744t.
116. R. M. Pines and J. D. Spivack, *Corrosion* 1957, **13**, 690t.
117. J. A. Caldwell and M. L. Lytle, *Corrosion*, 1956, **12**, 67t; see also D. A. Shock and J. D. Sudbury, *ibid.* 1954, **10**, 289; *Corros. Tech.* 1955, **20**, 190.
118. A. H. Roebuck, P. L. Gant, O. L. Riggs and J. D. Sudbury, *Corrosion* 1957, **13**, 733t.
119. W. S. Patterson, *J. Soc. chem. Ind.* 1934, **53**, 298T; W. S. Patterson and R. C. A. Culbert, *ibid.* 1935, **54**, 327T.
120. C. V. King, E. Goldschmidt and N. Mayer, *J. electrochem. Soc.* 1952, **99**, 423; C. V. King and E. Hillner, *ibid.* 1954, **101**, 79; C. V. King and E. Rau, *ibid.* 1956, **103**, 331.
121. H. H. Uhlig, D. N. Triadis and M. Stern, *J. electrochem. Soc.* 1955, **102**, 59.
122. L. W. Haase, «*Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbildung im Wasserfach*» 1951 (Verlag Chemie); F. N. Speller, «*Corrosion: Causes and Prevention*» (McGraw—Hill); J. C. Thresh, J. F. Beale and E. V. Suckling «*Examination of Waters and Water Supplies*» (Churchill).
123. R. B. Mears («*A Unified Mechanism of Passivity and Inhibition*»), *Trans. electrochem. Soc.* 1949, **95**, 1; L. Cavallaro, *Chimie et Industrie* 1952, **68**, 511; L. Cavallaro and G. P. Bolognesi, *Atti Accad. sci. di Ferrara* 1946—47, **24**, 59, 235; L. Cavallaro and A. Indelli, *ibid.* 1946—47, **24**, 261; T. P. Hoar («*The Mechanism of Anodic Inhibitors of Corrosion: a General Treatment*»), Association Belge pour l'étude, l'essai et l'emploi des matériaux (1954); H. Fischer, *Werkst. u. Korrosion* 1955, **6**, 26; C. C. Nathan, *Corrosion* 1956, **12**, 161t; H. C. Gatos, *Corrosion* 1956, **12**, 23t.
124. J. J. Kipling and P. B. Peakall, *J. chem. Soc.* 1957, p. 834. See also B. M. W. Trapnell, «*Chemisorption*» 1955 (Butterworth).
125. *Zeitschrift für Elektrochemie* (1958), **62**, 619 to 827.
126. W. T. Edwards, J. E. LeSurr and Mrs P. A. Hayes, U. K. A. E. A. (I. G.) Report 52 (RD/C), 1959.
127. R. J. Brown, *Priv. Comm.* April 3, 1959.

## ГЛАВА VI

# КОРРОЗИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ И ЩЕЛЕВАЯ КОРРОЗИЯ

## ГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

**Общие положения.** Интенсивная коррозия, превышающая ту, которая наблюдается обычно, когда присутствует только один металл, возникает часто тогда, когда «неблагородный» (активный) металл находится в контакте с «благородным» (неактивным) металлом; такая комбинация приводит к увеличению коррозии неблагородного металла и уменьшению или даже полному прекращению коррозии благородного металла. Такое поведение, известное уже давно, обычно объясняется возникновением гальванического элемента, в котором отрицательный металл является анодом. В настоящее время это объяснение уточнено; гальванический элемент (с электродами, состоящими из двух разных металлов) обычно генерирует больший ток, чем гальванический элемент дифференциальной аэрации (с обоими электродами из одного и того же металла). Тем не менее вопрос остается сложным. Можно привести примеры, когда контакт между различными металлами не вызывал во время эксплуатации специфических разрушений, тогда как наличие зазоров между одноименными пластинами или контакт металла с неэлектропроводными материалами (камень, песок, хлопчатобумажные очесы и т. п.) приводил к интенсивной местной коррозии; это явление, известное под названием щелевая коррозия, обсуждается ниже.

**Биметаллические контакты.** Ранние измерения величины коррозии железа, находящегося в контакте с другими металлами, были проведены Бауэром и Фогелем [1]. Результаты этих измерений приведены в табл. 10.

Таблица 10

Коррозия железа в контакте с другими металлами в 1%-ном растворе хлористого натрия  
(О. Бауэр и О. Фогель)

Коррозия железа в мг	Второй металл	Коррозия второго металла в мг	Коррозия железа в мг	Второй металл	Коррозия второго металла в мг
183,1	Медь . . . .	0,0	153,1	Сурьма . . . .	13,8
181,1	Никель . . . .	0,2	9,8	Алюминий . . . .	105,9
171,1	Олово . . . .	2,5	0,4	Кадмий . . . .	307,9
183,2	Свинец . . . .	3,6	0,4	Цинк . . . .	688,0
176,0	Вольфрам . . .	5,2	0,0	Магний . . . .	3104,3

Приведенные цифры показывают, что железо защищается, при контакте с более отрицательными металлами и, напротив, подвергается сильной коррозии в контакте с сравнительно более благородными металлами; однако вели-



чина коррозии железа примерно одинаковая в контакте с пятью относительно благородными металлами, а именно: вольфрамом, свинцом, оловом, никелем и медью. Скорость коррозии второго металла (металла контакта) весьма различна. Если не принимать во внимание алюминий, поверхность которого покрыта толстой защитной пленкой, то можно в общем считать, что скорость коррозии контактируемого металла возрастает по мере приближения к отрицательному концу таблицы нормальных электродных потенциалов (стр. 288).

**Некоторые ошибочные взгляды.** Сделанные выше выводы, по-видимому, привели к предположению о возможности определения наиболее опасных контактов на основании данных таблицы нормальных электродных потенциалов. Известно, что электродвижущая сила гальванического элемента Даниэля, состоящего из двух металлов, помещенных в растворы собственных ионов эквивалентных концентраций, может быть приближенно определена вычитанием значения нормального потенциала отрицательного металла из значения нормального потенциала более положительного металла с учетом знаков. При таких условиях чем дальше отстоят друг от друга два металла в таблице нормальных потенциалов, тем больше будет электродвижущая сила такой пары.

В отсутствии поляризации сила тока такой пары, а следовательно, и скорость коррозии более отрицательного металла, являющегося анодом, будет возрастать с возрастанием разности нормальных электродных потенциалов.

Однако для практических целей определения опасных контактов для отрицательных металлов в условиях эксплуатации и для определения контактов, защищающих более благородные металлы, таблица нормальных электродных потенциалов имеет лишь очень ограниченное применение. Это и неудивительно, так как все значения электродных потенциалов в этой таблице относятся к чистым металлам, освобожденным от окисных пленок, погруженным в раствор собственных ионов нормальной активности. В условиях эксплуатации мы редко встречаемся с чистыми металлами без окисных пленок и с растворами с нормальной активностью ионов; отсюда можно ожидать значительных расхождений между табличными и опытными данными. Даже качественно теоретические предсказания часто противоречат опытным данным.

Из таблицы нормальных потенциалов как будто бы следует, что алюминий должен защищать цинк. В действительности цинк защищает алюминий и его сплавы; Акимов описал случай, когда четырехметровый стержень из дуралюмина, помещенный в морскую воду, защищался от коррозии цинком, помещенным на одном конце стержня; измерения потенциала показали, что цинк действительно функционирует как анод гальванического элемента в противоречии с таблицей нормальных потенциалов, в которой приведенные значения, конечно, соответствуют совершенно другим условиям [2].

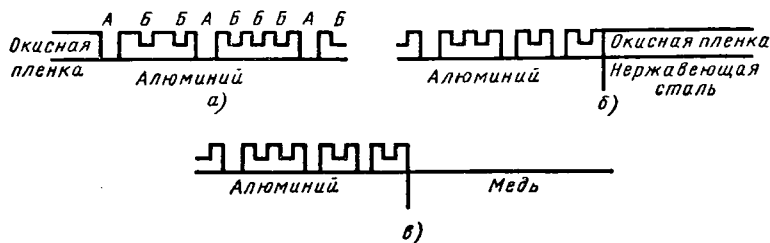
Результаты, подобные этому, побудили практиков отказаться от использования данных таблицы нормальных электродных потенциалов и принять другую таблицу, включающую эмпирические значения электродных потенциалов металлов, измеренных в морской воде; выбор морской воды в качестве стандартного раствора, несмотря на ее непостоянный состав, был несомненно обоснован тем фактором, что наиболее серьезные случаи гальванической коррозии наблюдались в морских условиях. Одновременно было высказано предположение, что если потенциалы двух металлов, экспериментально измеренных в морской воде, отличаются друг от друга более чем на некоторую определенную величину, контакт таких двух металлов может рассматриваться как опасный. В некоторых странах предельно допустимая разность потенциалов металлов контактной пары, обеспечивающая безопасную работу такой пары в жестких условиях, была принята равной 0,25 в. Этот критерий — «четверть вольта» — устранял лишь некоторые более абсурдные предсказания, получаемые при расчетах по таблице нормальных электродных

потенциалов, однако результаты все же получались неудовлетворительными. Причину этого легко можно увидеть. Вышеуказанные расчеты базируются на предположении, что эффективная электродвижущая сила биметаллического контакта может быть определена вычитанием значения потенциала одного полуэлемента из значения потенциала другого полуэлемента — процедура справедливая для обратимых потенциалов (таких, которые даны в таблице нормальных электродных потенциалов), но ошибочная для необратимых потенциалов (таких, которые получаются в морской воде).

В некоторых случаях не только электродвижущая сила определяет силу тока гальванического элемента. Сила тока контролируется в большинстве случаев поляризационными явлениями, а скорость коррозии, которая пропорциональна силе тока, не обязательно будет большей в тех парах, которые дают большую электродвижущую силу. Критерий «четверть вольта» должен быть отклонен как абсолютно нереальный, а его псевдонаучная окраска делает его весьма опасным.

Ошибочность предсказаний, полученных вышеуказанным методом, показана на одном примере Годдардом. Потенциал нержавеющей стали, измеренный в морской воде, примерно равен потенциалу меди в тех же условиях; если бы аргументы, приведенные выше, были правильными, то гальванический элемент алюминий — нержавеющая сталь должен был бы дать примерно такую же электродвижущую силу, как и элемент алюминий — медь. Однако контакт алюминия с нержавеющей сталью вызывает лишь слабое увеличение коррозии алюминия, за исключением некоторых специфических условий, тогда как контакт алюминия с медью обычно приводит к катастрофическим результатам [3].

**Влияние пленок на катодных составляющих.** Причина наблюдаемого различия в поведении указанных выше пар заключается в том, что медь представляет собой эффективный металлический катод, тогда как нержавеющая сталь представляет собой малоактивный окисный катод. Малая



Фиг. 41. Поведение алюминия в контакте с нержавеющей сталью и медью:

*a* — анодные участки *A* и катодные участки *B*; *б* — эффект от контакта с нержавеющей сталью; *в* — эффект от контакта с медью.

скорость коррозии самого алюминия объясняется в основном тем фактом, что катодные реакции протекают на малоэффективной катодной поверхности. Обычно считают, что невидимая окисная пленка на алюминии не принимает участия в коррозионном процессе либо потому, что она является неэлектропроводной, или потому, что является плохим катализатором.

На фиг. 41, *a*, основанной на взглядах Мазинга и Альтенполя, участки металла, на которых пленка разрушилась и образовались трещины, являются анодами (*A*), тогда как катодными являются участки (*B*), на которых имеется тонкая пленка, обладающая электронной проводимостью.

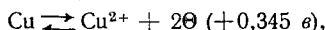
В подтверждение правильности высказанного предположения Прайер и Кейр указывают, что катодная реакция на алюминии протекает только на отдельных участках и что алюминиевый катод быстро поляризуется; как

только начинает протекать даже очень незначительный ток, потенциал смещается в сторону, препятствующую протеканию тока. Если теперь присоединить к алюминиевой пластине нержавеющую сталь (фиг. 41, б), то мы увеличиваем видимую катодную поверхность. Однако это увеличение происходит за счет поверхности, покрытой окислами и являющейся малоэффективным катодом. Если присоединить медь (фиг. 41, в), то в этом случае при протекании катодной реакции создается возможность восстановления окисной пленки на меди, после чего медь остается чистой; при этом, вместо окисленного металла, являющегося неблагоприятным местом для протекания катодной реакции, мы получаем эффективный металлический катод; при этом можно ожидать ускорения процесса коррозии и оно действительно наблюдается [4].

При помощи сравнительно простых вычислений<sup>1</sup> можно решить, будет ли медь сохраняться свободной от окисных пленок при контакте с алюминием; результаты вычислений отвечают на этот вопрос утвердительно, объясняя таким образом, почему контакт с медью является опасным, тогда как контакт с нержавеющей сталью относительно безопасен.

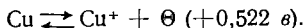
Интересно разрешить такой же вопрос в отношении контакта с железом<sup>2</sup>. Здесь ответ несколько менее однозначен. В определенных условиях, например

<sup>1</sup> В основу расчета не положена реакция



характеризующая величину потенциала меди в растворе соответственных ионов, приведенная в таблице нормальных электродных потенциалов (стр. 288).

Мы здесь исходим из равновесия



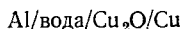
Это обосновано тем обстоятельством, что равновесие характеризуется уравнением

$$\frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = \text{const. } (K) \text{ или } [\text{Cu}^+]^2 = K \times [\text{Cu}^{2+}],$$

где  $K$  часто имеет значение порядка  $10^{-6}$ .

Ясно, что, хотя при больших концентрациях ионы окиси меди будут превалировать над ионами закиси меди, при достаточно низких концентрациях, наоборот, ионов закиси меди будет больше. Поскольку закись меди ограниченно растворима  $[\text{Cu}^+][\text{OH}^-] \approx 1,2 \cdot 10^{-15}$ , то ион закиси меди будет определять потенциал.

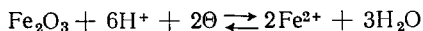
В нейтральной буферированной воде при значении  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$  концентрация ионов закиси меди будет равна  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ н.}$  Потенциал меди в растворе, содержащем  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ н. Cu}^+$ , равен  $+0,522 + [0,059 \times \log_{10}(1,2 \cdot 10^{-8})]$  или  $+0,522 - 0,467 = +0,055 \text{ в}$  по водородной шкале. Почти такие же величины были найдены при других значениях pH; они колеблются около нулевой точки водородной шкалы. Таким образом, потенциал алюминиевого электрода будет зависеть от состояния окисла, однако практически он имеет всегда очень отрицательное значение. Таким образом, гальванический элемент



создаст такую электродвижущую силу, которая будет достаточна для восстановления  $\text{Cu}_2\text{O}$  и поддержания поверхности меди в чистом виде.

<sup>2</sup> В этом случае окисный слой будет иметь состав  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который обладает еще меньшей растворимостью, чем  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а катодная реакция удаления окисла заключается в восстановлении окисла не до металла, а до закиси железа, которая переходит в раствор (растворение при восстановлении, обсуждавшееся на стр. 213).

Равновесие



зависит от значения pH и накопления ионов закиси железа на поверхности электрода. Дел-томб и Пурбе [5] характеризуют эту зависимость следующей формулой:

$$+0,728 - 0,177 (\text{pH}) - 0,059 \log_{10} [\text{Fe}^{2+}].$$

Если мы будем иметь нейтральный раствор достаточно неподвижный и позволяющий ионам закиси железа накапливаться до концентрации (или строго, активности), равной 0,01 н., значение потенциала будет выражаться уравнением

$$+0,728 - (7 \times 0,177) - [0,059 \times (-2)],$$

что соответствует значению  $-0,393 \text{ в}$  по водородной шкале. Потенциал алюминия в растворе хлорида обычно значительно отрицательнее этого значения и поэтому контакт между алюми-

в таких, которые могут встречаться в приморских районах, совместное восстановление и растворение невидимых окисных пленок на железе, находящемся в контакте с алюминием, может иметь место, и тогда железо может стать эффективным катодом и электрический контакт алюминия с железом может стать опасным.

Эксплуатационный опыт показывает, что в надпалубных конструкциях кораблей иногда наблюдается серьезная коррозия алюминия, несмотря на то, что предпринимаются необходимые предосторожности для изоляции друг от друга этих двух металлов; некоторые конструкции, описанные Уайтфордом, позволяют осуществить такую изоляцию. Работа Уайтфорда с некоторыми соображениями по этому вопросу требует внимательного изучения. С другой стороны, можно предвидеть, в каких условиях железо не будет работать в качестве «металлического катода»; поэтому не следует с недоверием относиться к заявлениям об успешном использовании алюминия в контакте с железом в некоторых условиях; однако необоснованным является предположение о том, что можно избежать осложнений в работе такого контакта без тщательного изучения всех электрохимических факторов.

Дискуссию по этому вопросу, особенно применительно к судам, см. в литературе [8].

Расчеты, необходимые для получения однозначного ответа на вопрос о том, будет ли контакт алюминия с медью или железом опасным, должны базироваться на электрохимических принципах, с которыми некоторые читатели могут быть незнакомы. Поэтому эти расчеты вынесены в примечания. Однако все читатели должны во всяком случае осознать, что эта проблема является далеко не простой. Те, кто надеется получить ответ по разности потенциалов, значения которых взяты из таблиц, обманывают сами себя.

Особенно трудно предсказать поведение контактной пары, когда на металлах присутствуют пленки с высокими защитными свойствами. Контакт обычной стали с нержавеющей сталью или контакт обычной стали с алюминием в определенных условиях увеличивает скорость коррозии обоих металлов. Возможно, что обычная сталь вначале является анодом, но продукты ее коррозии препятствуют поступлению кислорода, необходимого для сохранения защитной пленки на другом металле, который вследствие этого начинает корродировать (см. стр. 312).

**Принцип «бассейна».** Биметаллические контакты могут увеличивать коррозию двумя путями: 1) общая коррозия анодного металла может оставаться постоянной, но она концентрируется на меньшей площади, в результате чего интенсивность увеличивается; 2) общая коррозия увеличивается.

Первый случай, приведенный в классической работе Уитмана и Росселя, может быть объяснен на примере прямоугольного образца из стали, полностью

нием и железом в присутствии, например, морской воды является опасным, что и наблюдается на практике.

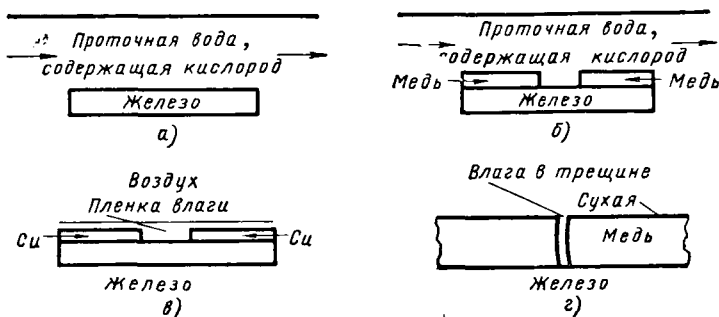
Если принять, как это делают некоторые авторы, значение потенциала  $+1,035$  в, вместо  $+0,728$  в, вывод будет тем же самым.

Однако Прайер считает, что чувствительность реакции восстановления и растворения окислов железа к изменению pH в 3 раза больше, чем реакции восстановления растворенного кислорода, и что в связи с этим в морской воде с большим содержанием кислорода окисная пленка не будет восстанавливаться, и что эффект от контакта алюминия с железом не будет столь разрушительным, особенно потому, что свободный доступ кислорода будет уменьшать опасность разрушения окисной пленки на алюминии (стр. 474).

Рассматриваемый вопрос является очень сложным. Здесь существенное влияние будут оказывать: доминирующие ионы, различные значения pH, различные скорости движения жидкости, включая различные значения концентрации  $[\text{Fe}^{2+}]$  и различные скорости поступления кислорода. Не следует поэтому удивляться, что в некоторых случаях алюминий использовался в контакте с железом без катастрофических последствий. Влияние кислорода рассмотрено Прайером [6]. Восстановление и растворение окисных пленок на железе в контакте с алюминием и особенно влияние значения pH были экспериментально изучены Прайером и Кейром [7].

погруженного в проточную воду, содержащую растворенный кислород (фиг. 42, а). Если вода течет не очень быстро, то скорость коррозии может контролироваться скоростью поступления кислорода, который полностью восстанавливается до гидроксила за счет катодной реакции, и анодная реакция (представляющая коррозию) протекает при этом с эквивалентной скоростью.

Теперь предположим, что  $\frac{3}{4}$  стальной пластины покрыты медью (фиг. 42, б); если катодная реакция выделения водорода исключена, то общая коррозия не будет возрастать, так как скорость подачи кислорода не изменилась и он полностью восстанавливался так же, как в рассмотренном выше случае, когда сталь была без медного покрытия. Однако медь практически не будет корродировать, кислород, поступающий к поверхности меди,



Фиг. 42. Поведение биметаллических контактов:

а — незащищенное железо, помещенное в проточную воду, содержащую кислород; б — железный образец,  $\frac{3}{4}$  поверхности которого покрыты медью, помещенный в проточную воду, содержащую кислород; в — то же самое, что б, но поверхность образца покрыта лишь тонкой пленкой влаги; г — трещина в медном покрытии, заполненная влагой; наружная поверхность сухая.

будет восстанавливаться до гидроксила, а соответствующая анодная реакция будет концентрироваться на непокрытой медью  $\frac{1}{4}$  образца. Количество стали, подвергшейся коррозии, будет то же самое, но интенсивность коррозии (коррозия на единицу поверхности, подвергшейся разрушению) будет в 4 раза больше. Медь в данном случае используется как «бассейн» для кислорода; удобный термин «принцип бассейна» был принят через несколько лет после того, как Уитман и Россель опубликовали свои результаты, но их работа требует изучения [8].

Принцип «бассейна» применим для случаев, когда скорость коррозии контролируется скоростью подачи кислорода, т. е. когда коррозия протекает с «катодным контролем». В этих случаях он приобрел большое практическое значение. Ясно, что если катодная поверхность будет сделана большой, то суммарное количество кислорода, поступающего к ней, будет больше, а следовательно, и коррозионный ток будет большим; если анодная поверхность будет мала, плотность тока становится высокой и интенсивность коррозии большой.

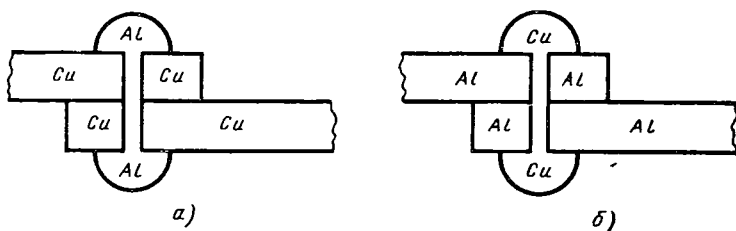
До определенного предела отношение площади катода к площади анода контролирует интенсивность коррозии. На первый взгляд, кажется возможным получить исключительно большую интенсивность коррозии, делая анодную поверхность очень малой по сравнению с катодной, и, действительно, на образцах с катодным по отношению к стали покрытием могут получиться значительные питтинги в местах тонких пор в покрытии.

Ясно, однако, что это явление наблюдается в определенных условиях. Если раствор является хорошим проводником (например, морская вода) и образец погружен на большую глубину, удаленные участки катодного покрытия могут играть существенную роль в катодной реакции; однако, если

раствором является водопроводная вода с малой электропроводностью или если слой воды очень тонок, то удаленные участки покрытия перестают быть эффективными катодами и интенсивность коррозии уменьшается. Отсюда следует, что в атмосферных условиях, когда слой воды, покрывающей образцы, может быть очень тонким, коррозионное разрушение в местах повреждения катодного покрытия обычно не очень интенсивно (фиг. 42, в). Только участки покрытия, находящиеся в непосредственной близости от железа, в поре или повреждении, функционируют в качестве катода.

При относительно сухих атмосферах могут иметь место случаи, когда только стенки трещины или поры в покрытии, на которых может сохраняться небольшое количество воды вследствие явлений капиллярности, функционируют в качестве катода (фиг. 42, г).

Очевидно, соотношение площадей двух металлов, представляющих биметаллическую пару, играет существенную роль в условиях полного погружения и мало сказывается в атмосферных условиях, если только конструкция исключает возможность скопления дождевой воды вокруг места контакта.



Фиг. 43. Контакты разнородных металлов:

а — медные пластины, соединенные алюминиевой заклепкой; б — алюминиевые пластины, соединенные медной заклепкой.

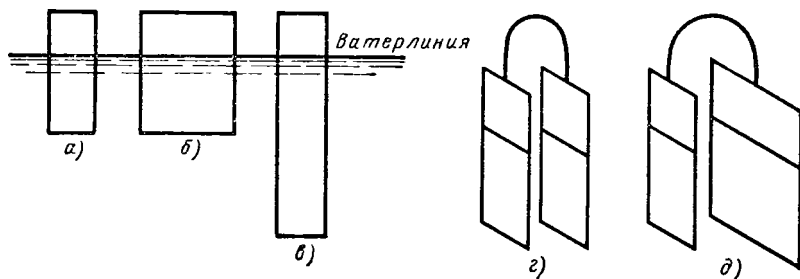
Рассмотрим, однако, два конструктивных элемента в условиях полного погружения. Сравним между собой коррозионное поведение элемента, состоящего из медных пластин, соединенных между собой алюминиевыми болтами или заклепками (фиг. 43, а), с поведением элемента, состоящего из двух алюминиевых пластин, соединенных медными болтами или заклепками (фиг. 43, б). В первом случае общая коррозия, контролируемая количеством кислорода, поступающего к большой поверхности меди, будет концентрироваться на небольшой поверхности алюминиевых заклепок, и они будут подвергаться интенсивному разрушению и в конечном итоге полностью исчезнут (растворятся). Во втором случае скорость коррозии будет возможно меньше и коррозионное разрушение будет равномерно распределяться на значительной поверхности алюминиевых пластин, поэтому опасность будет меньше. Оба соединения, однако, нежелательны и лучше никогда не применять алюминий в контакте с медью.

Соотношение поверхностей не всегда имеет такое большое значение. В опытах Боргмана и Кёнига, проведенных в условиях полного погружения, скорости коррозии пар Fe/Cu; Fe/Ni и Fe/Cr не зависели от соотношения площадей; это же положение оказалось справедливым и для пары Zn/Cu, но на парах Zn/Ni; Zn/Fe и Zn/Cr наблюдалось выделение водорода и соотношение площадей начинало играть роль.

Возможно, что в случаях, когда катодной реакцией является восстановление кислорода, прохождение кислорода через поверхность воды контролирует величину коррозии [9].

**Случай, когда контакт увеличивает общую коррозию.** Рассмотрим случай, когда условия благоприятствуют свободному поступлению кислорода, который имеет место, например, у ватерлинии; здесь присутствие второго металла не может привести к заметному перераспределению коррозии по поверх-

ности, но увеличивает общую коррозию. Ранние опыты, проведенные автором на вертикально расположенных прямоугольных стальных пластинах, неположительно погруженных в 0,1 н. раствор хлористого натрия, показали, что при увеличении ширины образца (сравни случаи *а* и *б* на фиг. 44) коррозия значительно растет, так как зона, через которую проходит кислород, увеличивается; если же при постоянной ширине увеличивалась длина образца (сравни случаи *а* и *в* на фиг. 44), наблюдалось лишь незначительное уве-



Фиг. 44. Коррозия в условиях частичного погружения металла в электролит:

*а* — прямоугольный стальной частично погруженный в электролит образец; *б* — то же, что *а*, но удвоенной ширины; *в* — то же, что *а*, но удвоенной длины; *г* — то же, что *а*, но в контакте с катодным металлом одинаковой ширины; *д* — то же, что *а*, но в контакте с катодным металлом удвоенной ширины.

личение скорости коррозии и, несомненно, интенсивность коррозии уменьшалась; тот факт, что в этом случае наблюдалось некоторое увеличение общей коррозии, указывает на то, что контроль коррозионного процесса не был чисто катодным [10].

Теперь рассмотрим, что произойдет, если отдельный образец будет электрически соединен с образцом из металла, обладающим более положительным потенциалом, чем сталь, и имеющим одинаковые со стальным образцом размеры (случай *г*) или имеющим вдвое большую ширину (случай *д*). Если принцип «бассейна» контролирует коррозию, то мы должны были бы получить в случае *г* удвоенную величину коррозии, а в случае *д* — утроенную. Этот опыт был поставлен в лаборатории, причем для катодного контакта использовались три разных металла. Результаты приведены в табл. 11 [11].

Таблица 11

Скорость коррозии стальных опескоструенных образцов

Контактирующий металл	0,1 н хлористый натрий			Кэмбриджская водопроводная вода		
	<i>а</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>а</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
Медь	1	2,8	4,17	1	1,25	1,58
Никель	1	1,91	2,86	1	0,72	0,83
Свинец	1	1,24	1,47	1	0,93	0,93

Примечание. Образцы, испытывавшиеся в течение 14 дней при неполном погружении. Погруженная поверхность образца составляла с каждой стороны 2,5 см в ширину и 4,0 см в глубину.

*а* — без контактирующего образца; *б* — с контактирующим образцом одинарного размера; *в* — с контактирующим образцом двойного размера (каждая цифра представляет среднее из двух опытов).

Если бы принцип «бассейна» был справедлив, то во всех случаях мы получили бы соотношение 1 : 2 : 3. Из приведенных данных видно, что в растворе хлористого натрия медь приводит к большему ускорению коррозии, что было

принципиально предсказано — иными словами, медный катод оказывается более эффективным катодом, чем (окисленная) сталь; это возможно объясняется тем фактом (в соответствии с примечаниями на стр. 181), что медь сохраняется в состоянии свободном от окислов и, таким образом, мы имеем дело с металлическим катодом вместо окисного катода. Аналогичные расчеты, проведенные для никеля, показывают, что поверхность никеля вряд ли сохраняется свободной от окислов в этих же условиях; если окислы не сняты, то нет достаточно убедительных доказательств, для того чтобы считать, что окисленный никель будет лучшим катодом, чем окисленная сталь; по-видимому, эффективность их практически одинакова, так как в этом случае получаются соотношения, близкие к  $1 : 2 : 3$ , хотя это может быть случайным. Соотношения, полученные для свинца, показывают, что свинец менее эффективный катод, чем железо; здесь уместно напомнить, что следы солей свинца отравляют каталитические свойства многих нормально активных поверхностей.

Переходя к результатам, полученным в жесткой водопроводной воде с углекислым кальцием в качестве основной составляющей, мы отмечаем, что некоторое увеличение коррозии наблюдается только при контакте с медью. Различие в поведении контактов в жесткой воде по сравнению с раствором хлористого натрия зависит от нескольких причин. Сопrotивление раствора между двумя металлами в этом случае будет значительно выше, и осаждение углекислого кальция на контактирующем металле (катоде) будет препятствовать катодной реакции (на железе наблюдается такое же осаждение углекислого кальция, но здесь оно происходит на поверхности, покрытой ржавчиной, что вызывает определенные осложнения). Причина уменьшения общей коррозии при контакте с никелем и свинцом еще неясна; возможно, в этом случае присутствие второго параллельного электрода осложняет циркуляцию раствора, которая вызывается спадающими с образца продуктами коррозии, циркуляция раствора, возможно, принимает участие в доставке кислорода к активным участкам вблизи ватерлинии на стальном образце.

С исследованием, посвященным работе пар  $Zn-Fe$  и  $Fe-Al$ , в 1 н. растворе хлористого натрия, проведенным Прайром и Кейром, следует ознакомиться тем, кто интересуется электрохимией биметаллических систем. В разнообразных условиях как цинк, так и алюминий анодны по отношению к стали и защищают ее полностью; в обоих случаях величина протекающего тока и потеря веса анодного металла пропорциональны площади стального катода и значительно меньше зависят от площади анода. Скорость коррозии электрода гальванического элемента контролируется подачей кислорода и поэтому зависит от перемешивания раствора. В стационарных условиях пара цинк — сталь отдает больше тока, чем пара алюминий — сталь, но при больших скоростях перемешивания наблюдается обратное, при этом большая скорость перемешивания вызывает неожиданный эффект; коррозия алюминия становится равномерной, а на цинке, напротив, наблюдаются глубокие коррозионные язвы [12].

**Эмпирический опыт применения биметаллических контактов.** Приведенные на стр. 178—182 примеры показывают, что правильное решение вопроса о том, будет ли коррозия данного металла увеличиваться или нет при контакте с другим металлом, зависит от ряда причин. Для оказания помощи в этом вопросе инженерам-конструкторам, по-видимому, лучше рекомендовать вместо сложных электрохимических расчетов (которые в некоторых случаях сомнительны) использовать практически полученные данные, хотя их, естественно, еще недостаточно.

Такие данные для конструкторов собраны и опубликованы Британским комитетом обслуживания. Указанные данные сведены в таблицу, в которой можно быстро определить, увеличивается ли коррозия одного металла при контакте с другим. В таблице не приводятся данные о скорости коррозии



основного металла в отсутствии контактирующего; таблица в основном указывает, какой контакт является опасным с точки зрения увеличения коррозии. Таблица включает данные, собранные рядом специалистов, и поэтому достаточно авторитетна; однако сами составители не утверждают, что все положения в ней правильны, и, действительно, никогда нельзя достаточно надежно предсказать поведение какой-либо пары при некоторых новых условиях, которые могут возникнуть в будущем; пара, которая хорошо зарекомендовала себя в известных условиях, может оказаться недопустимой в некоторых новых непредвиденных условиях. Можно, однако, надеяться, что в течение ближайших лет будут получены новые сведения, которые позволят удовлетворительно решать этот вопрос. Имеется в виду книга под названием «Коррозия биметаллических контактов и ее предотвращение» с предисловием Ю. Р. Эванса и Б. Рейнс. Некоторые положения указанного документа можно привести.

На коррозионное поведение благородных металлов, таких как золото, платина, родий и серебро, контакт с более отрицательным металлом не оказывает существенного влияния (однако, как это будет объяснено ниже, анод такой пары будет обычно разрушаться).

«Псевдоблагородные» металлы и сплавы, такие как нержавеющая сталь 18/8, хром, титан, коррозионная стойкость которых объясняется наличием на их поверхности защитных пленок, не изменяют своего поведения при контакте с более отрицательными металлами; но скорость коррозии нержавеющей стали с 13% хрома увеличивается в контакте с многими благородными и «псевдоблагородными» металлами, включая никелевые и медные сплавы, а также в контакте с нержавеющей сталью 18/8. Коррозия монель-металла, никонеля и никельмолибденовых сплавов немного увеличивается в контакте с золотом и платиной, тогда как коррозия никеля и многих медных сплавов заметно ухудшается при контакте с этими двумя благородными металлами.

Поведение свинца, олова и припоя заметно ухудшается в контакте с (благородными) металлами, имеющими более положительный, чем свинец, потенциал в таблице нормальных электродных потенциалов, а также в контакте с нержавеющей сталью.

Мягкая сталь не должна вообще применяться в незащищенном виде в условиях, где присутствует вода или конденсационная влага; коррозия стали увеличивается при контакте практически со всеми металлами, занимающими более положительные положения в таблице нормальных электродных потенциалов, а также при контакте с нержавеющей сталью, хромом и титаном.

Кадмий и цинк подвергаются усиленной коррозии в контакте с большинством металлов (за исключением, возможно, магния и его сплавов), но они очень полезны для покрытия других металлов, которые должны работать в биметаллическом контакте, как это будет показано ниже. Магний и его сплавы не должны нормально применяться в незащищенном виде, за исключением условий очень сухой атмосферы; контакт практически со всеми другими металлами увеличивает скорость коррозионного разрушения магния. Кадмий и цинк являются по отношению к нему наименее опасными контактами.

Из приведенных положений наблюдается много исключений, которые надо изучить. Так, например, в растворах, содержащих цианиды, цитраты и соли винной кислоты, которые создают комплексные ионы, предсказания могут оказаться неправильными. Кроме металлов, некоторые неметаллические контакты, как например, углерод, графит и даже уголь, могут увеличивать коррозию многих металлов; графит в качестве уплотнителя иногда вызывает разрушения, поэтому там, где это возможно, он должен быть заменен миканитом.

В указанном техническом документе подчеркивается тот факт, что состояние металла может оказывать влияние на его коррозионное поведение. В частности, в медьсодержащих алюминиевых сплавах типа H15 термическая

обработка изменяет потенциал, причем естественно состаренные сплавы (W) оказываются более положительными, чем сплавы искусственно состаренные (WP). Положительный потенциал нержавеющей стали определяется защитной пленкой, а сохранность этой пленки в первую очередь зависит от непрерывности поступления к ней кислорода. Даже в одной группе сплавов состав будет влиять на значение потенциала; известны случаи, когда коррозия латуни одной марки увеличивалась при контакте с латунью другой марки (с более высоким содержанием меди).

Представляет интерес сравнить описанный выше британский руководящий материал с аналогичным американским, выпущенным для авиационной промышленности.

В американском источнике все металлы и сплавы разделены на четыре группы, причем контакт двух металлов, находящихся в одной группе, рассматривается как контакт, состоящий из двух кусков одного и того же металла, и только в том случае, если металлы биметаллического контакта находятся в разных группах, такой контакт рассматривается как «разноименный».

В соответствующие группы входят:

I. Магний и его сплавы.

II. Кадмий, цинк, алюминий и его сплавы.

III. Железо, свинец, олово и их сплавы (кроме нержавеющей стали).

IV. Медь, хром, никель, серебро, золото, платина, титан, кобальт, родий и его сплавы. Нержавеющие стали. Графит.

Некоторые из этих материалов, такие как магний, железо и некоторые алюминиевые сплавы, требуют, конечно, очень тщательной защиты подходящими покрытиями даже тогда, когда они не находятся в контакте с другим металлом. Однако, если эти металлы находятся в контакте с металлами другой группы, необходимо применять специальные меры. Например, болты, которые применяются для скрепления пластин между собой, рекомендуется перед установкой покрывать грунтовочным лакокрасочным покрытием методом погружения; наружные поверхности закрашиваются после сборки. В случае магниевых сплавов американские исследователи рекомендуют нанесение на соединяемые поверхности пасты из цемента с цинк-хроматом или резиной для создания водонепроницаемого соединения; или соединяемые детали полностью изолируются друг от друга при помощи виниловой пленки [13].

На первый взгляд может показаться, что требования американских авто-ров (взгляды которых не обязательно представляют официальные требования американского морского департамента) менее жесткие, чем английские, поскольку пары металлов, которые рассматриваются в Англии как различные, по американской схеме рассматриваются как один и тот же металл.

Однако, даже для двух поверхностей из одного и того же металла, американская схема предписывает соответствующую тщательную продуманную обработку и, возможно, она настолько хороша, что обеспечивает надежную защиту в случае соединения двух металлов, находящихся в разных группах.

Методы предотвращения осложнений на контактируемых поверхностях при помощи специальных мастик, особенно для контакта алюминия с другими металлами, рассматриваются на стр. 190. Проблема биметаллических соединений в электрооборудовании и выбор методов обработки рассматриваются в журнале [14].

**Контакты с легкими металлами.** Типл описал атмосферные коррозионные испытания магниевых сплавов, находящихся в электрическом контакте с другими металлами. Каждый образец состоял из четырех дисков разных размеров, соединенных между собой при помощи болта из нержавеющей стали, изолированного от дисков при помощи бакелитовой втулки и шайб.

Верхний (самый маленький) диск и третий диск были изготовлены из магниевого сплава, а второй и четвертый из контактирующего материала. Из всех испытанных металлов алюминий оказывал самое меньшее влияние на потерю веса магния; оцинкованное железо и цинк оказались также практически безвредными. Никель или нержавеющая сталь, латунь, монель и обычная углеродистая сталь увеличивали коррозию магния; углеродистая сталь увеличивала коррозию магния больше других металлов (несмотря на свое более отрицательное положение в таблице электродных потенциалов) возможно потому, что окисная пленка на ней растворялась за счет восстановительных процессов. Такое соотношение оставалось действительным на всех станциях для обоих испытанных магниевых сплавов [15].

Если контакт между магнием и сталью неизбежен, то опасность может быть уменьшена цинкованием или кадмированием стали и дальнейшим фосфатированием и лакировкой; покрытие цинкхроматным грунтом было также широко рекомендовано [16].

Эксплуатация магниевых сплавов в незащищенном виде (так же как и стали) обычно не рекомендуется даже тогда, когда магний не находится в контакте с другими металлами. Хроматная обработка (стр. 538) увеличивает коррозионную стойкость, однако, даже в хроматированном состоянии, магниевый сплав будет разрушаться в контакте с другим металлом, если некоторый объем воды (а не адсорбционная пленка влаги) будет образовываться в месте контакта, поэтому во всех таких случаях рекомендуется изоляция этих двух металлов. В некоторых случаях гайки, болты, шайбы, винты и гвозди, изготовленные из стали, меди или латуни, могут быть покрыты цинком или кадмием; однако эти покрытия не освобождают конструктора от необходимости избегать условий, при которых в местах контакта может накапливаться влага; в присутствии морской воды магний разрушается и в контакте с кадмированной сталью. С другой стороны, применяя мастику (ДТД369А), можно в некоторых случаях обойтись без изоляции, если конструкция такова, что накопление влаги в месте контакта исключается. Это иногда позволяет применять электрохимически опасный контакт. Однако, прежде чем применять опасный контакт, необходимо оценить целесообразность его применения. Мастики или замазки должны быть выдавлены с обеих сторон соединяемых изделий таким образом, чтобы создать вокруг места контакта валик, по крайней мере, 6 мм шириной и высотой и заполнить торцы соединяемых поверхностей; необходимо принимать все возможные меры для предотвращения образования пленки влаги, соединяющей два разнородных металла.

Американское мнение в отношении поведения магния в контакте с другими металлами менее оптимистичное, чем английское. Однако трудно привести сколько-нибудь достоверные факты в пользу того или другого мнения. Очень много зависит от конфигурации (геометрии) изделия. Хиггинс утверждает, что биметаллический эффект может быть значительно уменьшен применением рационального конструирования. Он рекомендует особую форму гайки «galvanyt», включающую пластмассовую шайбу, предназначенную для увеличения длины электролитического мостика, создаваемого влагой и соединяющего оба металла. Он также отмечает, что применение дробеструйной или наждачной обработки для стали значительно уменьшает ее коррозионную стойкость в растворе хлоридов. Стойкость стали может быть восстановлена анодной обработкой в кислом растворе фтористого аммония при высоком напряжении на клеммах ванны [17].

Эдвардс сообщает о возникновении гальванической коррозии на магниевых трубах, если в них образовалось несплошное покрытие из графитовых частиц, попавших на поверхность из смазки [18].

Если магний находится в контакте с алюминием в морской воде или других солевых растворах (таких как азотнокислый натрий, иногда применяе-

мый в авиации для борьбы с обледенением), щелочь, образуемая на алюминиевом катоде, может приводить к разрушению алюминия [19].

Поведение алюминия уже было описано. Известно, что контакт между алюминием и стальными конструкциями увеличивает коррозию обоих металлов, хотя они ведут себя по-разному.

Если, например, как это имеет место в авиации, контакт между прочными сталями и прочными алюминиевыми сплавами неизбежен, сталь обычно кадмируется, однако некоторые конструкторы считают кадмиевое покрытие неблагоприятным, могущим вызывать водородную хрупкость (см. главу XI). Рейнс, обсуждая проблему крепления кабелей с алюминиевой оболочкой, отмечает, что шоопирование алюминия стальных кронштейнов устраняет опасность коррозии. Поль рассматривает соединения алюминиевых конструкций при помощи стальных болтов и пластин; для предотвращения коррозии стальные пластины могут шоопироваться цинком; болты покрывают кадмием и контактирующие поверхности перед соединением покрываются жидким грунтом; затем вся собранная конструкция должна быть покрыта трехслойным лакокрасочным покрытием [20].

Бриттон провел испытания в различных атмосферных условиях (а также в камере с солевым туманом и при периодическом погружении в морскую воду) стальных гаек и болтов, покрытых цинком, кадмием и оловянноцинковым сплавом в контакте с пятью различными алюминиевыми сплавами. Покрытия из оловянноцинкового сплава показали лучшие результаты, чем цинк в приморских атмосферных условиях, и лучше, чем кадмий в континентальных сельских условиях [21].

Очень серьезные неприятности могут возникать, если не предпринимаются необходимые предосторожности. Алюминиевые водосточные трубы, находящиеся в контакте с медью, подверглись быстрой перфорации; здесь изоляция не поможет, если дождевая вода сначала попадет на медь, а затем на алюминий, принося на алюминий соли меди. Наблюдалось разрушение алюминиевой водосточной трубы, укрепленной на чугунном кронштейне [22].

Необходимо помнить, что алюминиевые сплавы сильно отличаются друг от друга, хотя обычно они все называются «алюминий». Алюминиемагнийный сплав обычно будет анодным по отношению к стали, тогда как алюминий-медный сплав иногда катоден по отношению к стали. Это зависит, однако, от состава сплава и особенно от термической обработки; Цирледер описал опыты со сплавом, который в естественно состаренном состоянии был заметно катодным по отношению к стали и анодным в искусственно состаренном состоянии [23].

В случае алюминиевых сплавов, содержащих медь, разрушения в местах соединений обычно уменьшаются, если сплав плакируется чистым алюминием, который аноден по отношению к алюминиевым сплавам с медью; иногда благоприятное влияние оказывает шоопирование чистым алюминием всей собранной конструкции. В других случаях неприятностей от коррозии можно избежать, применяя сборочные пасты, которые можно применять для заполнения зазоров между металлами и иногда с успехом для покрытия всей наружной поверхности; одна из этих паст состоит из смеси хромата бария и каолина в медленно сохнущем масляном лаке, однако некоторые считают, что лучше применять более растворимый хромат (возможно хромат стронция). На рынке имеется большое количество различных сборочных паст: некоторые из них быстроотвердевающие, другие остаются мягкими длительное время. После сборки весь узел должен быть окрашен преимущественно краской, содержащей хроматный пигмент. Проведенные Рейем испытания на парах алюминий — железо показали, что для данного случая алкидные смолы лучше, чем фенольные; хорошие результаты показали грунты на алкидной основе, пигментированные хроматом кальция [24]. Испытания в естественных условиях, проведенные Дотчем, на образцах, соединяющих за-

клепки и болты с помощью замазок, описаны в ряде статей [25]. Результаты испытания в атмосферных условиях алюминия в контакте с другими металлами описаны Цурбруггом [26].

Коррозия алюминиевых проводов с железной сердцевиной, применяемых на воздушных линиях электросвязи, обычно включает три металла (поскольку сталь обычно оцинкована), в этом случае часто наблюдается также щелевая коррозия [стр. 196]. Детально этот вопрос рассматривается Форрестом и Уордом [27].

Случай сильной коррозии алюминия в контакте с нержавеющей сталью (которая прекращалась при введении изоляции или при замене деталей из нержавеющей стали на детали из алюминия) описан Браувером [28].

Поведение титана в контактах с другими металлами, естественно, вызывает большой интерес. Обычно титан по своему электрохимическому поведению похож на нержавеющую сталь. Инглис утверждает, что сам титан не подвергается коррозии в контакте с другими металлами, но что коррозия других металлов, находящихся в контакте с титаном, может значительно возрасти — особенно мягкой стали и оружейной стали. Это хорошо совпадает с обычным эксплуатационным опытом, хотя из некоторых других источников известны противоположные данные.

Было высказано мнение, что коррозионное поведение титановых сплавов эквивалентно коррозионному поведению чистого титана. Поскольку титан в чистом виде является очень активным металлом, который становится пассивным за счет пленки, находящейся в сильно сжатом состоянии, уже незначительные изменения в составе или состоянии поверхности могут вызывать изменение коррозионного поведения, хотя сплавление с другими металлами не обязательно вызывает увеличение его катодной эффективности. Данные Пейжа и Кетгама показывают, что в нормальном растворе хлористого натрия контактирование других металлов с титановым сплавом, содержащим 1,8 % хрома и 0,9% железа, вызывает меньшее ускорение коррозии отрицательных металлов, чем контактирование тех же металлов с чистым титаном или нержавеющей сталью. Контакт с любым из этих трех металлов увеличивает скорость коррозии кадмия в 9 раз; на эти данные следует обратить внимание в связи с надеждами, возлагаемыми на кадмиевые покрытия для защиты от коррозии в авиации.

Достаточно достоверно установлено, что в морских условиях коррозия стали и алюминиевых сплавов может значительно возрасти при контакте с титаном (который обычно сам не разрушается); даже такие относительно благородные материалы, как монель и медь, начинают корродировать с заметно большей скоростью [29].

По-видимому, такие контакты должны окрашиваться. Для получения более авторитетных рекомендаций читатели должны изучить приведенные ниже работы.

**Устранение коррозии биметаллических контактов.** Устранение явления ускорения коррозии в месте контакта часто может быть осуществлено при помощи изоляционных втулок и шайб, если необходимо соединить, например, пластины. Полная изоляция целесообразна, если конструкция погружается в воду, но если она помещается в атмосферу и обычно покрывается только пленкой конденсационной влаги, электрический контакт между сопрягаемыми металлами допустим, а жидкостной мостик, создаваемый влагой, разединяется при помощи большой изоляционной прокладки (шайбы). Все изоляционные материалы должны быть водонепроницаемыми; фетр не пригоден.

В некоторых случаях изоляция невозможна по конструктивным соображениям, а часто она неудобна. В этих случаях осложнения от коррозии можно устранить, покрывая один из металлов другим, находящимся с ним в контакте, или каким-либо другим сходным металлом; или обе детали могут

быть покрыты одним и тем же подходящим металлом. Покрытие может быть осуществлено электрохимически, горячим способом или напылением. В авиационных конструкциях для Британских авиационных сил утверждено кадмирование всех болтов, винтов, шпилек, втулок и т. д., изготовленных из обычной стали и работающих в контакте с легкими сплавами (на алюминиевой или магниевой основе). Кадмиевое покрытие рекомендуется для таких же изделий, изготовленных из нержавеющей стали. Такое мероприятие эффективно только, если покрытие не имеет повреждений; нарушение покрытия на анодном металле может привести к серьезным последствиям; желательно защищать покрытие пассивированием и окраской.

Во многих случаях хорошо заполнять зазоры между разными пластинами при помощи сборочных мастик, последние могут также служить для предохранения от щелевой коррозии; мастики наиболее эффективны, если их применять в виде пропиточного, устойчивого против гниения материала, помещенного между соединяемыми поверхностями. Остальные поверхности вокруг контакта должны быть очень тщательно окрашены, и, если один из металлов цветной, обычно лучшие результаты дают краски с хроматными пигментами, чем краски со свинцовым суриком. Как было указано выше, существует неясность в вопросе о лучшем хроматном пигменте; ясно, что он должен быть достаточно растворимым, чтобы сделать воду коррозионно неактивной, но растворимость не должна быть очень высокой во избежание быстрого вымывания его из покрытия [30].

В некоторых случаях можно применять неметаллические материалы, в других случаях эффективную защиту дает катодная защита всей конструкции.

**Распределение коррозии вблизи границы контактируемых металлов.** Если две пластины разных металлов соединены между собой и полностью погружены в воду, обладающую низкой электропроводностью, коррозион-



Фиг. 45. Распределение коррозии вблизи контакта двух металлов:  
а — вода с низкой электропроводностью; б — вода с высокой электропроводностью (схематически).

ное разрушение на анодном металле будет сосредоточено в узкой зоне, в непосредственной близости от границы соединения, что объясняется малой электропроводностью; общая коррозия возможно будет мала, однако интенсивность ее может быть достаточно большой в связи с локализацией ее на небольшом пространстве (фиг. 45, а). При добавлении в воду соли электропроводность возрастает и коррозионное разрушение распространяется более равномерно по поверхности (фиг. 45, б), а общая коррозия возрастает; тем не менее, увеличение электропроводности воды само по себе не может увеличить интенсивности разрушения у границы; здесь наблюдается некоторая определенная плотность тока, которая не может быть превышена в связи с поляризацией (стр. 787). Эта плотность тока у границы всегда достигается независимо от величины электропроводности воды. Если добавление соли уменьшает поляризацию или препятствует образованию защитных пленок, то скорость коррозионного разрушения на границе может увеличиться. Добавление хлорида к воде увеличивает интенсивность анодного разрушения магния.

Если, вместо полного погружения, образцы покрыты тонким слоем влаги, коррозионные разрушения сосредоточиваются вблизи границы соединения

даже тогда, когда раствор обладает высокой электропроводностью. Наибольшая общая коррозия и одновременно наибольшая ее интенсивность наблюдается обычно при загрязненности воздуха топочными газами, которые растворяются во влажной пленке, а также солями морской воды в приморских районах; интенсивность коррозии увеличивается также в присутствии следов хлористого флюса, о чем будет сказано при рассмотрении вопросов пайки и сварки. Распределение коррозии вблизи биметаллического контакта было рассмотрено математически Вебером [69].

В условиях полного погружения в море гальваническая пара может вызывать коррозию на больших расстояниях от катодной составляющей. Многие морские инженеры давно считают, что бронзовые пропеллеры на судах вызывают язвенную коррозию корпуса. Другие опровергают это мнение на том основании, что количество язв одинаково как в носовой части, так и на корме; эта критика, однако, не обоснована, так как сталь оголена лишь на очень небольших участках поверхности на местах с поврежденным лакокрасочным покрытием и узкие проходы к оголенным анодным участкам поверхности создают сопротивление соизмеримое с сопротивлением, создающимся между пропеллером и носовой частью корабля; отсюда следует, что количество язв на кормовой и носовой части может быть одинаковым.

На обоих указанных участках коррозия может быть очень интенсивной в связи с небольшими размерами анодных поверхностей и большим значением отношения катодной поверхности к анодной, а также в связи с быстрым вращением пропеллера, которое облегчает катодный процесс, увеличивая скорость подачи кислорода. Цинковые протекторы, помещенные на оси пропеллера, могут устранить это явление, но они эффективны только при хорошем электрическом контакте и при условии, если поверхность цинка поддерживается чистой; эффективность цинковых протекторов зависит также от качества цинка (стр. 266).

Было уделено много внимания конструированию лабораторных аппаратов для испытания биметаллических контактов. Аппаратура для испытаний при полном погружении описана рядом авторов [31].

**Язвенное разрушение в порах защитных покрытий.** Причина интенсивной коррозии, которая может иметь место в небольшой поре в медном покрытии на стали, описана на стр. 184 и будет дальше обсуждаться на стр. 580. Здесь необходимо отметить, что неметаллические слои, состоящие из электропроводных материалов, могут вызвать тот же эффект. Прокатная окалина на стали, состоящая в основном из магнетита, может работать в качестве катода; обычно в ней имеются видимые и невидимые трещины и поэтому сталь с прокатной окалиной часто подвергается язвенной коррозии; присутствие окалины может и не вызвать увеличения общей коррозии — иногда она заметно уменьшает ее; однако при этом коррозия концентрируется на отдельных точках и местное уменьшение толщины (в язвах) будет часто больше, чем в случае, если прокатная окалина была удалена. Спеллер описывает влияние прокатной окалины на локализацию коррозии. В опытах, проведенных в Питсбурге, некоторые участки внутренней поверхности стальной трубы были механически обработаны с целью удаления окалины, тогда как на других участках поверхности окалина была сохранена; в результате поверхности с окалиной оказывались прокорродировавшими насквозь, тогда как к этому времени чистые поверхности прокорродировали на толщину, равную  $1/5$  части от их начальной толщины [32].

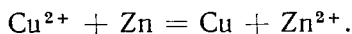
Необходимо, однако, отметить, что поведение различных окалин в различных водах различно.

Изготавливая в лаборатории демонстрационные образцы, которые должны были показать усиленную коррозию в искусственно сделанных порах в окисной пленке на стали, автор заметил, что на некоторых образцах в растворе хлористого натрия не получалось интенсивного разрушения в порах; корро-

зия действительно начиналась в порах, но затем происходило разрушение окисной пленки и коррозия из локализованной постепенно переходила в общую; было установлено, что при небольшой добавке углекислого калия (или карбонат-бикарбонатного буфера) к раствору хлористого натрия коррозия остается локализованной и, следовательно, интенсивной.

Примером усиления коррозии в порах катодного покрытия является язвенное разрушение медной трубы с карбонатной пленкой на поверхности, которая служит катодом по отношению к меди (стр. 119). Другим примером является язвенная коррозия конденсаторных трубок в загрязненных водах, содержащих некоторые сернистые соединения; в этом случае на поверхности латуни образуется пленка, способная защищать латунь; однако при ее нарушении пузырьком воздуха или другим путем латунь подвергается язвенной коррозии в связи с тем, что в этом случае соотношение катодной и анодной поверхности велико (стр. 436).

**Влияние различных металлов вне контакта.** Разные металлы могут иногда вызывать усиление коррозии даже тогда, когда они не находятся в электрическом контакте. Если вода, содержащая свободную угольную кислоту, протекает сначала по медной трубе и затем через оцинкованный бак или цистерну, может возникнуть серьезная коррозия; такая вода, протекающая по медной трубе, растворяет некоторое количество меди и, следовательно, содержит следы меди (в виде бикарбоната меди); и далее при попадании этой воды в бак или цистерну на их поверхности осаждается металлическая медь по реакции



Микропара цинк—медь может затем вызвать быстрое разрушение цинкового покрытия, а после разрушения цинка микропара железо—медь может вызывать разрушение железа, которое в конечном итоге может привести к сквозному разъеданию (перфорации); разрушение медной трубы в этом случае незначительно. Микропары могут оказаться более опасными, чем макропары, создающиеся, если металлы находятся в электрическом контакте (в этом случае медная труба является большим катодом, а бак или цистерна — большим анодом). Было высказано мнение, что создание электрического контакта между медью и оцинкованным железом может улучшить положение, поскольку в этом случае цинк будет защищать катодно медь и микропары не будут возникать; сомнительно, однако, что создание электрического контакта между медью и оцинкованным железом сможет разрешить эту коррозионную проблему.

Кенуорзи изучил эту проблему на водопроводных системах. В одной системе, где были установлены медные трубы и оцинкованные баки, половина установки разрушилась в течение четырех лет, тогда как на другой системе, использующей ту же воду, где трубы и баки были из оцинкованного железа, разрушений не наблюдалось. На двух других системах, снабженных медными трубами и оцинкованными баками, применялась вода с разным содержанием свободной угольной кислоты. В системе, где использовалась вода, содержащая  $4,1 \cdot 10^{-4}\%$  свободной угольной кислоты и  $0,32 \cdot 10^{-4}\%$  меди, все установки разрушились через 4 года, тогда как в системе, где вода содержала  $1,1 \cdot 10^{-4}\%$  углекислоты и  $0,03 \cdot 10^{-4}\%$  меди, разрушений не было отмечено. Автор указанной работы предлагает добавлять в воду известь или производить аэрацию, которая удалит большую часть свободной углекислоты [33]. Следы меди, перешедшие в воду с поверхности медных труб, могут вызвать язвенное разрушение алюминиевых кухонных кастрюль; для этого достаточно одной части меди на 50 млн. частей воды, если присутствует бикарбонат кальция, хлорид и кислород [34].

Электрический контакт стали и алюминия может быть опасным и опасность не всегда устраняется, даже при изоляции этих металлов друг от друга,



если продукты коррозии стали могут попасть на алюминий. Здесь может быть несколько возможностей. Если продукты катодной и анодной реакции на стали достигают алюминия не смешиваясь, то и тот, и другой могут вызвать коррозию; образовавшаяся на катоде щелочь вызывает разрушение алюминия с образованием алюмината, тогда как образовавшиеся на аноде соли железа могут привести к осаждению на поверхности алюминия железа или магнетита и, следовательно, к образованию коррозионного элемента; и, наконец, продукты катодной и анодной реакции встречаются вблизи алюминиевой поверхности и образуют на ней гидрат закиси железа, который затем адсорбирует кислород и переходит в ржавчину; в этом случае при израсходовании кислорода на поверхности алюминия могут возникать пары типа пар дифференциальной аэрации, которые будут тем интенсивнее, чем меньше анодная поверхность.

Бирд изучил подробно все указанные варианты. Небольшие количества закисных солей железа ( $10^{-3}$  или  $100^{-2}\%$ ), добавленные к 0,5 н. раствору хлористого натрия, приводили к уменьшению общей коррозии алюминия и двух алюминиевых сплавов; однако на сплаве HS15 разрушение становилось локализованным, образовывались глубокие язвы; растворимая соль закисного железа в присутствии кислорода вызывала язвенную коррозию на продажном алюминии и не вызывала коррозии в отсутствии кислорода. Возможно, в этом случае на поверхности алюминия образовывался слой из металлического железа, который защищал алюминий на большей части поверхности, но, являясь большим катодом, приводил к интенсивной коррозии в порах. Если вместо солей железа к раствору добавлялась ржавчина (гидрат окиси железа, приготовленный отдельно из такого расчета, чтобы закрыть нижнюю часть образца), возникали серьезные коррозионные местные разрушения, хотя общая коррозия во многих случаях уменьшалась.

Такая местная локализованная коррозия, возможно, возникала за счет того, что продукты коррозии затрудняли доступ кислорода, хотя при образовании магнетита возможно также работа пары алюминий—магнетит, которая способствовала возникновению местной коррозии алюминия. По-видимому, интенсивность коррозионного разрушения алюминия может увеличиваться даже тогда, когда он находится в непосредственной близости от железа, хотя и не находится с ним в электрическом контакте; несмотря на то, что при этом общая величина коррозии алюминия заметно уменьшается. Это, однако, не является причиной, заставляющей избегать применение этих двух металлов в контакте, но конструктору следует проявить изобретательность, чтобы избежать возможности попадания продуктов коррозии железа на легкие металлы [35].

**Изменение полярности.** Благородные металлы, такие как серебро и медь, катодны по отношению к железу в большинстве растворов. Такие металлы, как свинец и олово, которые расположены в таблице электродных потенциалов близко от железа, могут меняться с железом местами. Например, олово катодно по отношению к железу в горячей дистиллированной воде, но анодно по отношению к железу во многих органических кислотах (этот вопрос имеет большое значение в промышленности, изготавливающей фруктовые консервы); причина этого явления заключается в том, что олово с органическими кислотами образует комплексные ионы, в результате чего концентрация свободных катионов олова низка. В других случаях металл, нормально работающий анодом, может становиться катодом при интенсивном перемешивании раствора.

Свежезачищенный цинк при нормальной температуре обычно является сильным анодом по отношению к железу во всех обычных водах и растворах, но при повышении температуры полярность постепенно меняется. Это изменение полярности, которое было уже известно давно, было детально изучено Кенворти и Смитом. Было показано, что если пластинка, покрытая цинком,

не подвергается ржавлению в холодной воде, даже если сталь оголена на торцах, то в горячей воде такая пластина начинает ржаветь; железо электрохимически защищается цинком только при сравнительно низких температурах и не защищается при высоких температурах. Это следует учитывать при проектировании систем горячего водоснабжения: очень важно, чтобы в системе не было незащищенной стали. Нитраты и бикарбонаты ускоряют изменение полярности, тогда как сульфаты и хлориды уменьшают вероятность изменения полярности. Причина изменения полярности недостаточно точно выяснена, однако, по-видимому, образующаяся на поверхности цинка пленка из гидрата окиси цинка превращается в пленку окиси цинка при повышении температуры; окись цинка обладает заметной электронной проводимостью, которая возрастает с повышением температуры, в результате чего катодная реакция (восстановление кислорода или выделение водорода) может протекать с заметной скоростью на горячей поверхности окиси цинка, и железо в этом случае работает анодом. При более низких температурах окись цинка является плохим проводником электричества, для того чтобы на ней могла протекать катодная реакция, тогда как гидроокись цинка, если она находится на поверхности в виде шлама, может являться кислородным экраном и тем самым поддерживать потенциал цинка на достаточно низком уровне, чтобы он оставался анодом. Изменения полярности графически представлены на фиг. 101 (стр. 583) [36].

### ЩЕЛЕВАЯ КОРРОЗИЯ

**Общие положения.** Коррозия в щелях и зазорах может вызвать специфические осложнения по следующим причинам. В металлической конструкции, выставленной в атмосферу, зазоры между отдельными поверхностями (пластинами) остаются заполненными влагой очень длительное время после дождя, тогда как наружная поверхность быстро высыхает; следовательно, коррозия в зазорах будет протекать в течение более длительного времени. Более того, в таких случаях объемистые продукты коррозии могут раздвигать пластины и даже разрывать заклепки, если они поставлены на достаточно большом расстоянии друг от друга. Другие случаи коррозионных разрушений в щелях при атмосферной коррозии рассматриваются в главе XIII.

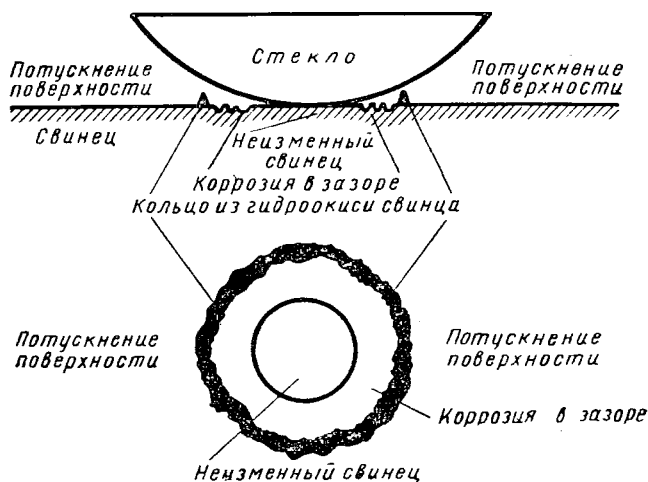
Специфическая коррозия в щелях, наблюдаемая в условиях полного погружения, однако возникает по другим причинам; основной причиной является медленная подача кислорода (или другого ингибирующего реактива) в глубину щели. Это положение распространяется не только на щели или недоступные углы, которые получаются при неудачном конструировании, но и на щели, образующиеся при осаждении или прилипании посторонних веществ, например на стенку трубы или сосуда, через которые протекает вода (например, в холодильной системе). В тот период времени, когда коррозия латунных конденсаторных трубок представляла еще серьезную проблему, исследователи, изучающие этот вопрос, были поражены тем фактом, что коррозия обнаруживалась не только на тех участках, где образовывались пленки из карбонатов (могущие выполнять роль катодов), но также на тех участках, где образовывались пленки из неэлектропроводных веществ, как например песок, камень, бумажные очесы (стр. 431).

**Израсходование кислорода в щелях.** В настоящее время считают, что многие случаи коррозионных повреждений в зазорах и щелях объясняются тем фактом, что поступление кислорода в щель происходит настолько медленно, что даже очень мало активные точки поверхности, которые при других условиях не могут служить центрами коррозионного процесса, в зазорах могут подвергаться быстрому разрушению.

Щелевая коррозия может быть легко воспроизведена в лабораторных условиях. Если кусок свинца положить в сосуд с раствором хлористого

калия и поместить на поверхности свинца плоско выпуклое стекло, в кольцеобразном зазоре между стеклом и свинцом постепенно развивается интенсивное коррозионное разрушение, также имеющее кольцеобразную форму; тот же самый эффект может быть получен, если поместить образец из свинца сферической формы на поверхность фарфоровой пластины и поместить пластинку с образцом в 0,5 н. раствор хлористого натрия. Через неделю весь образец будет примерно таким, как это показано на фиг. 46. Основная часть поверхности, доступная для кислорода, и, следовательно, катодная становится матовой и часто на ней обнаруживаются цвета побежалости, аналогичные тем, которые наблюдаются на железе или цинке вблизи ватерлинии (стр. 86). Вокруг точки контакта, где был узкий кольцеобразный зазор, наблюдается разъедание свинца с выявлением кристаллической структуры; после очистки и сушки

на образце при вращении на свету временами заметны блестящие точки; это травление несомненно является результатом анодного растворения. Разъединенное (анодное) кольцо отделено от матовой (катодной) зоны кольцом белого вещества (гидроокись свинца или его основная соль), образовавшегося при взаимодействии продуктов анодной и катодной реакции (хлористый свинец и щелочь); хлористый свинец, который



Фиг. 46. Коррозия свинца в растворе хлорида в контакте с плоско выпуклым стеклом.

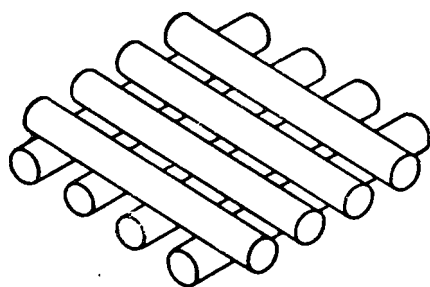
иногда считается «нерастворимым», фактически является слишком растворимым, чтобы создать на анодной поверхности такую пленку, которая может образовываться в сернокислых и фосфорнокислых растворах [37]. Однако щелевая коррозия возникает далеко не всегда. Если повторить описанный выше опыт с железом вместо свинца, возможно, что коррозионное разрушение в зазоре будет меньше, чем на других поверхностях, так как на железе активные участки очень многочисленны, в результате чего коррозия начинается даже без специального экранирования поверхности от кислорода. Если, например, анодное разрушение началось на двух точках, из которых одна расположена внутри зазора, а другая вне зазора, оно будет развиваться быстрее в точке, расположенной вне зазора, благодаря тому, что она расположена ближе к поверхностям, где может протекать катодный процесс (который требует притока кислорода). Если, однако, раствор содержит такое количество ингибитора, которое достаточно для предотвращения коррозии на всей поверхности и недостаточно для подавления процесса в отдельных точках, особенно предрасположенных к коррозии, то можно ожидать возникновения интенсивной коррозии в зазорах и слабой коррозии вне зазора. Такая щелевая коррозия на железе и стали в основном встречается в том случае, когда в воде содержится недостаточное количество ингибитора.

Опыты для определения причин щелевой коррозии. Мирс провел серию опытов в 0,5 н. растворе углекислого калия, который был выбран, потому что находится на границе между растворами, вызывающими коррозию, и растворами, тормозящими коррозию железа; он изучал коррозионное поведение стальных (1,16% углерода) прутков, на которые были уложены под прямым

углом другие прутки из стекла или стали (фиг. 47). Коррозия в основном развивалась в зазорах, образующихся в месте соприкосновения верхнего и нижнего прутков, но возникала не во всех зазорах. Опыты были проведены для статистического выявления частоты возникновения коррозионного разрушения в местах контакта. Было установлено, что частота возникновения коррозии:

- 1) растет с увеличением размера верхнего прутка;
- 2) больше при контакте сталь—сталь, чем при контакте сталь—стекло;
- 3) меньше при перемешивании раствора, чем при неподвижном растворе;
- 4) уменьшается при нанесении на поверхность стали надрезов вблизи контакта;
- 5) приблизительно одинакова через 10 мин. и через два дня [38].

Основной целью исследований, проведенных Мирсом, было выяснение механизма щелевой коррозии. Одни исследователи рассматривают щелевую коррозию как следствие недостатка кислорода или ингибитора в щели,



Фиг. 47. Коррозия в зазорах между прутками.

где доступ кислорода замедлен. Другие предполагают, что специфическая коррозия железа в контакте со стеклом имеет место потому, что защитные продукты, которые в других условиях осаждаются на железе, в условиях зазоров преимущественно осаждаются на стекле и оставляют железо незащищенным. Однако тот факт, что коррозия быстрее развивалась в месте контакта сталь—сталь, чем в месте контакта сталь—стекло, не позволяет согласиться со второй теорией; можно согласиться с тем, что защитные вещества могут иметь лучшую адгезию к стеклу, чем

к стали, но нет никаких убедительных доводов в пользу того, что эти вещества должны избирательно осаждаться на каком-либо одном стальном прутке. Для того чтобы провести более строгое сравнение между коррозионным поведением систем сталь—стекло и сталь—сталь, была поставлена специальная серия опытов, в которой стеклянные палочки были заменены на полые стеклянные трубки, заполненные свинцовой дробью для того, чтобы довести их вес до веса стальных прутков; при этих условиях результаты опыта не отличались от описанных выше. Для того чтобы проверить, играют ли роль ингибиторов коррозии силикаты, переходящие в раствор из стекла, были проведены опыты с растворами, содержащими соответствующую концентрацию силикатов; выводы не изменились. Тот факт, что более толстые прутки, которые благодаря меньшему радиусу кривизны создают между двумя поверхностями больший по поверхности зазор, вызывают коррозию чаще, чем более тонкие прутки, находится в соответствии с обеими теориями. Тем не менее правильность теории недостаточной аэрации была подтверждена тем фактом, что перемешивание раствора уменьшало вероятность возникновения коррозии. В общем полученные результаты оставляют мало сомнений в правильности теории израсходования кислорода.

Тот факт, что маленькие надрезы, сделанные на прутке вблизи контакта с другим прутком, уменьшают частоту возникновения коррозии в зазорах, можно легко объяснить. Коррозия часто начинается на надрезах, где защитная пленка разрушена и возникли внутренние напряжения; такая коррозия на надрезе будет электрохимически защищать близлежащие участки. Идея, что интенсивная коррозия по ватерлинии, возникающая в растворе, содержащем ингибитор и хлорид в несоответствующих пропорциях, объясняется израсходованием ингибитора (необходимого для восстановления пленки), была рассмотрена на стр. 144 в связи с работами Пирса. Пирс

сравнивал коррозию, имеющую место у мениска воды (фиг. 48), с коррозией в месте контакта стали со стеклянными прутками различных размеров; когда диаметр выбранного прутка образовывал щель с радиусом кривизны, равным радиусу кривизны мениска, результаты по коррозии получались идентичными.

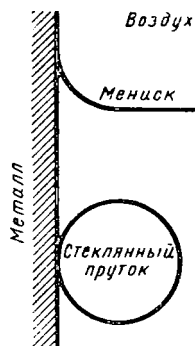
Хотя щелевую коррозию можно получить в растворе, содержащем только ингибитор (например, разбавленный раствор углекислого натрия), более серьезная коррозия получается в присутствии хлорида при соответственно большей концентрации карбоната или сульфата; общая коррозия за данный отрезок времени выше в более концентрированных растворах, и, если распределение коррозии по поверхности одинаково неблагоприятное, интенсивность разрушения будет больше.

**Щелевая коррозия на металлах, несущих на своей поверхности пленки, обладающие высокими защитными свойствами.** Опасность щелевой коррозии необходимо учитывать при использовании материалов, на поверхности которых в присутствии кислорода образуются пленки с высокими защитными свойствами; тот факт, что такие материалы обычно рассматриваются как коррозионностойкие, часто приводит к возникновению коррозии в таких местах конструкции, на которые обычно не обращают внимания. Нержавеющая сталь подвержена щелевой коррозии в таких условиях, в которых обычный потребитель не может ее предвидеть, в частности в щелях и глухих углах промышленных баков, через которые протекает такая жидкость, которая в обычных условиях не вызывает коррозии нержавеющей стали; опыт промышленности может быть полезен для устранения этого осложнения. Описаны случаи щелевой коррозии аустенитной нержавеющей стали под бакелитовыми шайбами. Щелевая коррозия наблюдалась также в химической промышленности, где применение асбеста и других волокнистых материалов, по-видимому, нежелательно [39].

Даже титан, который в обычных условиях не проявляет тенденции к щелевой коррозии, может неожиданно разрушиться в щелях в сильно кислой среде. Титановые пластины, испытанные в азрированной соляной кислоте 1,6—1,75 н, были полностью устойчивы каждая в отдельности, но подвергались коррозии в контакте друг с другом, когда между поверхностями пластин была лишь узкая щель. В некоторых случаях наружная поверхность пластин также подвергалась коррозии; было высказано мнение, что в этом случае защитная пленка разрушалась за счет катодного процесса [40].

Алюминий — обычно весьма устойчивый металл, подвергается коррозии на участках, где поступление кислорода слишком медленное, чтобы на поверхности сохранялась устойчивая защитная пленка. Несомненно, что полное исключение кислорода, необходимое для получения этого эффекта, может редко встречаться в эксплуатационных условиях, но в лабораторных опытах это явление может быть воспроизведено. Девис описал опыты, в которых алюминиевые пластины помещались в обескислороженную дистиллированную воду, изолированную от доступа кислорода; образцы не подвергались каким-либо изменениям в течение нескольких недель, после чего на них начиналось выделение водорода и быстрая коррозия. Это явление наблюдалось через 4 недели при 40° С, однако и при комнатной температуре оно также имело место; небольшие добавки силиката натрия прекращали процесс [41].

Инглис описал результаты испытания металлов на щелевую коррозию. Образец трубчатой формы, плотно вставленной в полиэтиленовую втулку, которая закрывала доступ кислорода, помещался в морскую воду. В этих



Фиг. 48. Зазор, образованный мениском при контакте с прутком.

опытах язвенная коррозия и кольцеобразные канавки получились в течение 100 час. на аустенитной хромоникелевой нержавеющей стали и в незначительной степени на некоторых медных сплавах [42].

**Конструкция, устраняющая щелевую коррозию.** На специальной дискуссии «Коррозия и конструирование» члены коррозионной группы Общества химической промышленности отметили важность устранения в конструкциях зазоров или карманов, в которых может задерживаться вода; даже небольшие горизонтальные выступы, на которых может задерживаться вода, могут быть опасными. Тернер считает, что применение куполообразных деталей взамен плоских улучшит дренаж. В тех случаях, где невозможно избежать зазоров (щелей), необходимо применять подходящее защитное покрытие; для стальных оконных рам считается пригодным цинковое покрытие, если оно достаточно толстое [43].

Другой авторитетный источник рассматривает щелевую коррозию и практические меры к ее устранению [44]. Щелевая коррозия в авиации рассматривается в работе [45].

### СОЕДИНЕНИЯ

**Паяные соединения.** Поскольку наружный слой припоя в месте соединения состоит из материала, который обычно резко отличается от металла соединяемых деталей, в принципе лучше, чтобы припой был катодным по отношению к соединяемому изделию; во всяком случае, если изделие подлежит работе в жидкости, а не в атмосфере. Так конструкция из стали, соединенная при помощи серебряного припоя, по-видимому, будет подвергаться менее серьезным коррозионным разрушениям, чем такая же конструкция, соединенная припоем с большим содержанием цинка.

В тех случаях, где по техническим причинам необходимо применение анодного по отношению к соединенным деталям припоя, конструкция должна быть такой, чтобы поверхность припоя не была слишком малой.

Полярность припоя может зависеть от условий. Свинцово-оловянный припой будет катодным по отношению к стали во многих водопроводных водах, но, возможно, будет анодным во многих фруктовых соках, так как органические кислоты образуют с оловом комплексные ионы, в результате чего концентрация катионов олова в растворе мала и значение потенциала смещается в отрицательную сторону; поскольку коррозия припоя может привести к накоплению в жидкости ядовитых свинцовых соединений, необходимо обращать серьезное внимание на конструкцию консервных банок [46].

Мягкий припой обычно аноден по отношению к меди, поэтому часто наблюдаются неприятности в местах соединения медных поплавковых клапанов в водяных системах. Кенворти рекомендует специальную конструкцию клапанов [47]. Гомер рекомендует для этой цели специальный припой, состоящий из 85% олова и 15% свинца [48].

Несмотря на то, что поверхность паяного шва мала, его влияние на коррозию основного металла может быть в некоторых случаях существенным; коррозия хромистой нержавеющей стали с 14% хрома может иногда увеличиваться при контакте с серебряным припоем. Когда паяное соединение не смачивается водой, полярность припоя не играет роли, однако сам припой должен быть устойчивым против атмосферной коррозии. Если необходимо производить пайку алюминия в электрических приборах, где коррозионно-активные жидкости отсутствуют, добавка цинка к оловянно-свинцовому сплаву увеличивает коррозионную стойкость соединения; в сухих условиях хорошие результаты дает сплав, состоящий в основном из олова и цинка [49].

Многие припои подвержены коррозии в щелочах. В связи с этим представляет интерес припой, содержащий 25% Jn, 37,5% Pb, 37,5% Sn, даю-

щий соединения, устойчивые в 25%-ном растворе едкого натра при 50° С в течение месяца без потери прочности; наблюдалось даже некоторое упрочнение, возможно, за счет естественного старения [50].

Основная опасность коррозии в местах паяных соединений возникает за счет коррозионно-активных и гигроскопичных остатков флюса — практически хлоридов. Если применяется хлористый флюс, то после пайки рекомендуется проводить тщательную промывку под струей воды. Некоторые флюсы, содержащие бораты, оставляют на поверхности стекловидные массы, которые удалить труднее. Даже в отсутствие боратов, остатки хлорокиси цинка, которые обладают свойствами цемента (стр. 565), не могут быть удалены струей воды; в этом случае хорошие результаты дает промывка подкисленной водой [51].

Во всех случаях, где это только возможно, рекомендуется применять флюс, не обладающий коррозионными свойствами; по крайней мере, многие из продажных припоев (в виде прутков с флюсом внутри) не содержат коррозионно-активных реагентов. Канифоль является безопасным флюсом, но сама по себе недостаточно активна. К ней необходимо прибавлять «активатор». В качестве полезных составных частей такого флюса можно назвать солянокислый анилин или солянокислый гидроксилламин. Преимущество таких солянокислых аминов заключается в том, что при температуре пайки они разлагаются и не оставляют на поверхности хлоридов, способных переходить в ионное состояние. Солянокислый гидразин считают хорошей добавкой в припой для окисленной меди [52].

**Сварные соединения.** В сварных соединениях электрохимическая разность потенциалов между свариваемым материалом и металлом сварного шва значительно меньше, чем между припоем и металлом, подвергающимся пайке. На первый взгляд, можно предположить, что материал электрода должен быть катодным по отношению к свариваемому изделию, однако часто превалируют другие взгляды. При сварке алюминиевых изделий, предназначенных для эксплуатации в азотной кислоте, существует опасность, что азотная кислота будет разъедать алюминий вдоль сварного шва; однако этого не будет происходить, если для сварки применяется чистый алюминий (на поверхности которого создается очень стойкая окисная пленка), несмотря на то, что чистый алюминий в большинстве жидкостей аноден по отношению к (продажному) техническому алюминию. При сварке многих материалов коррозия на сварном шве тем меньше, чем меньше пористость шва. При сварке стали этого можно достигнуть устранением газовыделения, получающегося при реакции между углеродом и окисью железа; иными словами, сварка должна производиться в отсутствие воздуха.

Опасность коррозии, вызываемой остатками флюсов, которая отмечалась в связи с пайкой, существует также и при сварке. В некоторых случаях необходимо применять механические методы для удаления остатков флюса; Либман рекомендует пескоструйную обработку.

Коррозионными реагентами могут быть фториды, хлориды и для некоторых металлов щелочи; даже тогда, когда металл устойчив в щелочи, щелочные остатки могут вызвать разрушение лакокрасочного покрытия, наносимого после сварки; в этих случаях обнадеживающие результаты дают виниловые покрытия или другие щелочестойкие покрытия [53].

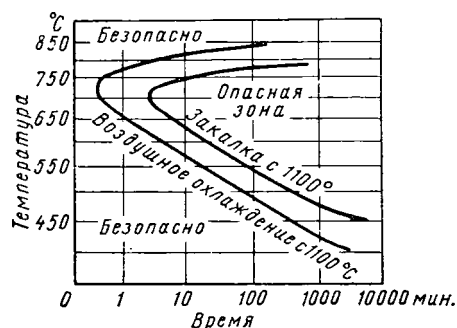
Много лет тому назад Меньер провел опыты, длившиеся год, при которых сваренная сталь погружалась каждые 3 мин. в 3%-ный раствор хлористого натрия; язвенная коррозия появлялась на сварных швах, выполненных в воздушной атмосфере и содержащих кислород, и отсутствовала на образцах со сварными швами, в случае, когда были приняты необходимые меры против поглощения кислорода во время сварки, улучшающие также механические свойства сварного шва. Значительно позже Мернион описал опыты со стальными образцами, сваренными четырьмя типами электродов. Опыты

продолжались 30 недель. Образцы испытывались: а) в приморском воздухе; б) в море на уровне переменного смачивания и высушивания; в) в море при полном погружении; г) в море в контакте с латунью.

Испытания не вызвали серьезного уменьшения прочности шва и в испытаниях а) и б) не было отмечено значительной разницы в степени коррозионного разрушения шва и поверхности свариваемого металла. Мерион пришел к выводу, что сварка в морских условиях [54] не ставит новых коррозионных проблем.

Для ряда других металлов положение не столь благоприятно. Маршалл указывает, что никелевые сплавы часто избирательно корродируют вдоль сварного шва так же, как алюминий, подвергающийся действию азотной кислоты, но не промышленных сточных вод [55].

При рассмотрении проблемы коррозии сварных соединений следует учитывать не только коррозионное поведение самого шва. Основной металл



Фиг. 49. Зависимость между временем и температурой, необходимой для появления склонности к межкристаллитной коррозии нержавеющей стали (Е. С. Ролласон).

по обе стороны от шва подвергается нагреву и последующему охлаждению, причем на разных расстояниях от шва степень нагрева различна и может иметь место различная неблагоприятная термическая обработка. Поэтому неудивительно, что такая термообработка в некоторых случаях может сказаться на коррозионной стойкости металла. Такая непредусмотренная термическая обработка значительно уменьшает коррозионную стойкость двух материалов: аустенитной нержавеющей стали и закаленных алюминиевых сплавов.

Если хромоникелевая нержавеющая сталь типа 18/8 подвергается нагреву, она может приобрести склонность к межкристаллитной коррозии. Склонность к межкристаллитной коррозии может возникнуть в результате кратковременного нагрева до температуры около  $700^{\circ}\text{C}$  или при значительно более длительном нагреве при более низких температурах; зависимость между временем и температурой, необходимой для приобретения одной из марок стали склонности к межкристаллитной коррозии, приводится на фиг. 49 [56].

Таким образом, на сварном шве всегда должно быть две зоны — по одной с обеих сторон от шва, на которых металл во время сварки нагревается до опасной температуры; несомненно, при отсутствии специальных мер предосторожности на этих зонах возникнет межкристаллитная коррозия, если сваренное изделие будет помещено в коррозионную среду; в жестких условиях коррозия проникает глубоко внутрь металла по границам кристаллов и приводит к выпадению отдельных кристаллов. Коррозия обычно вызывается выпадением карбидов хрома, приводящим к обеднению прилегающей зоны хромом, т. е. тем элементом, который создает пассивную защитную пленку на нержавеющей стали; при таких относительно невысоких температурах необходимая перестройка атомов может иметь место только по границам кристаллов, которые и подвергаются коррозионному разрушению. Для устранения указанных осложнений можно предложить три пути:

1. Применение нержавеющей стали с добавками титана или ниобия, т. е. элементов, имеющих большее сродство к углероду, чем хром; добавка титана в сварочную проволоку дает хорошие результаты, однако он имеет тенденцию к окислению при введении в электрод; добавка в электрод ниобия дает лучшие результаты.



2. Применение нержавеющей стали, практически не содержащей углерода.

3. Повторный нагрев всей сваренной конструкции до температуры выше  $1100^{\circ}\text{C}$  для перевода всех карбидов в раствор с последующим быстрым охлаждением; для больших изделий необходимо иметь большую печь и специальные приспособления для межоперационной перевозки. При этом не следует упускать из виду возможности возникновения закалочных напряжений.

Обычная мягкая сталь иногда разъедается вокруг сварных швов, особенно в обрудовании, где применяется серная кислота; разрушения большей частью наблюдаются при мягких коррозионных условиях, поскольку если коррозия достаточно сильна, то общее уменьшение толщины скрадывает локальный коррозионный эффект, возникающий за счет действия гальванических пар. При более мягких условиях коррозионные элементы могут возникнуть в результате различий в значениях потенциалов на разных зонах, подвергавшихся нагреву до различных температур.

Нелсон сообщает, что сталь, термически обработанная на структуру зернистого перлита, подвергается коррозии меньше, чем отожженная при испытании отдельных образцов. Однако она анодна по отношению к отожженной стали и коррозионные канавки располагаются вдоль зоны, где сталь была частично сфероидизирована. Если после сварки изделие можно подвергнуть нормализации, то неприятностей можно часто избежать. Если изделие слишком велико для помещения в печь, рекомендуется проводить сварку специальным методом [57].

Закаливаемые алюминиевые сплавы (которые приобретают прочность при осторожной регулируемой термической обработке) создают особые затруднения при сварке. На несваренных изделиях можно сохранить такие сплавы в таком состоянии, когда высокая прочность сочетается с достаточно высокой коррозионной стойкостью; однако при некоторых сочетаниях времени и температуры нагрева сплав приобретает склонность к коррозионному растрескиванию (стр. 617). Почти наверняка можно ожидать, что вокруг сварного шва имеются участки, подвергшиеся такому опасному нагреву и, следовательно, обладающие склонностью к коррозионному растрескиванию [58].

В отсутствии специальных предосторожностей сварные швы на некоторых алюминиевых сплавах, содержащих медь, могут подвергаться быстрому разрушению при соприкосновении с морской водой. В этом случае для устранения опасности необходимо провести соответствующую термическую обработку после сварки.

Если применяются термически обрабатываемые алюминиевые сплавы, то эти сплавы лучше соединять при помощи заклепок; такой способ устраняет осложнения, возникающие при сварке, однако вызывает необходимость применения предосторожностей во избежание возникновения щелевой коррозии; кроме того, необходимо правильно выбрать материал для заклепок. Стальные заклепки пригодны только в тех случаях, когда соединение подвергается окраске; заклепки из алюминиевых сплавов с медью не рекомендуются; можно предпочесть алюминиевые сплавы с магнием, но содержание магния не должно быть большим во избежание расслаивания (ликвации) (стр. 622) [59].

Если сварка необходима, то лучше всего применять сплав, практически не содержащий меди, несмотря на то, что в этом случае механическая прочность материала будет ниже. Сплавы, содержащие магний или одновременно магний и кремний, могут быть сварены при определенных благоприятных условиях без существенного изменения их коррозионной стойкости. Одно время при сварке возникали значительные технологические трудности, но в настоящее время большая их часть преодолена.

Одной из проблем, с которой приходится встречаться при сварке алюминиевого сплава, содержащего магний, является пузырение, возникающее

в результате поглощения водорода. Этот вопрос рассмотрен Лиддиардом [60].

На сварных деталях, изготовленных из магниевового сплава, остатки флюса являются основной причиной коррозионного разрушения. Если применяется хлористый флюс, то для удаления его остатков необходимо производить механическую очистку или травление; в противном случае возможно возникновение коррозии. Однако есть указания на то, что сплав, содержащий 1,5% магния, может быть сварен с применением фтористого флюса, который в коррозионном отношении безопасен вследствие незначительной растворимости.

В последние годы применяется сварка в атмосфере аргона в отсутствии флюса. Этот метод значительно облегчил проблему сварки как магниевых, так и алюминиевых сплавов. Аргон должен быть полностью очищен от азота; баллоны с газом не должны разрезаться до конца и должны перезаряжаться при некотором положительном давлении. При сварке применяется также гелий; эти газы имеют разные свойства. Для некоторых случаев лучше применять аргон, для других — гелий. Коррозионные испытания сваренных высокопрочных алюминиевых сплавов описаны Смитом [61].

**Внутренние напряжения около сварных швов.** Наличие внутренних напряжений, как известно, увеличивает склонность металла к коррозии и коррозионному растрескиванию многих материалов. Коррозионное растрескивание сварных соединений на стали описано Паркинсоном (смотри ниже). Внутренние напряжения обычно возникают около сварного шва, поэтому снятие таких напряжений необходимо всегда предусматривать. Опыт показывает, что термическая обработка, предусматриваемая для снятия напряжений, значительно уменьшает или уничтожает склонность материала к коррозионному растрескиванию во многих случаях, где она могла бы вызвать серьезные осложнения. Однако Бойд считает, что уменьшение склонности к коррозионному растрескиванию происходит не в связи со снятием напряжений, а в связи с улучшением структуры металла [62].

Снятие напряжений лучше производить при высоких температурах, обычно при температуре выше  $600^{\circ}\text{C}$  для стали. Рекомендуемые температуры<sup>1</sup> для других материалов сведены в таблице, приведенной в работе [63]. Желательно применять низкотемпературные режимы (около  $200^{\circ}\text{C}$ ), однако относительно эффективности такой обработки мнения различных авторов расходятся.

В целом многие считают, что применение термообработки для снятия напряжений хотя и может улучшить положение, но необходимый строгий контроль за ее применением не всегда может быть осуществлен в производстве; более того, этот процесс применим только для изделий простой формы. Тем не менее инженерам полезно иметь представление об этом методе. Подробную ценную информацию об этом методе можно получить в основном в немецких источниках [64].

Несколько лет назад Хамер и Колбек указали, что сваренные бойлеры должны подвергаться термической обработке для снятия напряжений, и сейчас эта операция проводится в обязательном порядке. Шодрон также рекомендует отжиг при  $600^{\circ}\text{C}$  для стальных баков, предназначенных для транспортировки смеси серной и азотной кислот [65].

Сварные баки, используемые для удаления стекловидной эмали в щелочи, должны тщательно термически обрабатываться для снятия напряжений при температуре  $650^{\circ}\text{C}$ . Была дана рекомендация не допускать к эксплуатации ни одного бака, загружаемого 50% щелочью, который не прошел такой термической обработки [66].

<sup>1</sup> Для алюминиевых сплавов следует учитывать возможность нежелательных структурных изменений при термической обработке, применяемой для снятия напряжений.

Наблюдалось коррозионное растрескивание около сварных швов на газовых трубах с конденсатом, содержащим аммиак и сернистый аммоний. Коррозионное растрескивание почти полностью устранялось после термической обработки при  $450-500^{\circ}\text{C}$ , а также после окраски [67].

**Водород в сварных соединениях.** Попадание водорода в сталь из сварочного электрода исследовано достаточно полно. Оно может происходить за счет свободной воды (которая может быть устранена предварительным нагревом электрода), органических соединений, силикатов, глины и других веществ. Влияние водорода, увеличивающего склонность материала к растрескиванию, суммировано Коттрелом [68].

### Прочие ссылки

Распределение коррозии вдоль контактного соединения является сложным вопросом. Оно качественно рассмотрено на стр. 192. Интересующиеся количественным расчетом могут найти полезные сведения у Вебера [69]. Необходимо, однако, с осторожностью применять математические формулы при решении производственных вопросов, так как при всем своем совершенстве математик может не учесть ряда факторов, действующих на практике.

Швердфегер и Денисон сравнивают теоретически предсказанное и экспериментально наблюдаемое распределение коррозии [70]. Стерн рассматривает влияние соотношения площадей катода и анода на величину коррозионного тока; максимальная величина тока наблюдается при отношении 1 : 1 (хотя интенсивность коррозии в этих условиях не максимальная) [71].

Бук и Лейдхейзер приводят результаты работы по определению влияния контакта простых металлов (Al; Cd; Co; Fe; Pb; Mn; Ni; Sn; Ti; Zn) с четырьмя благородными металлами (Rh; Pb; Ir и Pt) в условиях кислотной коррозии. Полученные результаты нельзя объяснить только разностью потенциалов [72].

Заслуживают внимания пять русских работ по щелевой коррозии Розенфельда и его сотрудников [73]. В первой работе рассматривается щелевая коррозия стали (0,3% C; 0,25% Cr и 0,25% Ni) в растворе NaCl или NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различной ширине зазоров; во второй — рассматривается поведение стали в растворе NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащем ингибитор (NaNO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> или Zn SO<sub>4</sub>); наибольшая коррозия наблюдается в разоре средней ширины. В третьей работе рассматривается коррозия гальванического элемента (биметаллического элемента) в тонком слое электролита; общая коррозия в этих условиях меньше, но локальная коррозия вблизи контакта больше, чем при полном погружении. В четвертой работе рассматривается щелевая коррозия алюминиевых сплавов, включая плакированные материалы. Показано, что увеличение коррозии в узких щелях объясняется затрудненностью доступа кислорода и изменением pH в щели до такого значения, при котором алюминий становится неустойчивым; если металл в щели находится в контакте с металлом в объеме, значение pH может упасть до 3,2—3,6, в случае же, когда оба металла находятся в зазоре, значение pH может быть 8,0—8,2. Пятая работа рассматривает поведение хромистой стали с низким содержанием хрома и нержавеющей стали с 13—17% хрома.

Разрушения около швов на никельмолибденовых сплавах, подвергающихся действию кислоты, сходны с разрушениями, наблюдающимися на нержавеющей сталях; добавка ванадия (или ниобия) в значительной степени предотвращает возникновение межкристаллитной коррозии, если содержание кремния или молибдена высоко, а железа мало [74].

### ЛИТЕРАТУРА

1. O. Bauer and O. Vogel, Mitt. Mat. Prüf. Amt. Berl. 1918, 36, 114.
2. G. W. Akimow, Korros. Metallsch. 1930, 6, 84.
3. H. P. Goddard, Corrosion 1955, 11, 542t, esp. p. 546t.

4. G. Masing and D. Altenpohl, *Z. Metallk.* 1952, 43, 404, 433; M. J. Pryor and D. S. Keir, *J. electrochem. Soc.* 1955, 102, 605.
5. E. Deltombe and M. Pourbaix, *Int. Comm. Electrochem. Thermodynamics and Kinetics*, 6th Meeting (1954), p. 120.
6. M. J. Pryor, *Priv. Comm.*, April 15, 1958.
7. M. J. Pryor and D. S. Keir, *J. electrochem. Soc.*, 1958, 105, 629.
8. W. G. Whitman and R. P. Russell, *Industr. engng. Chem.* 1924, 16, 276.
9. C. W. Borgmann and R. T. Koenig, *J. electrochem. Soc.*, 1950, 97, 87C.
- M. J. Pryor and D. S. Keir, *ibid.* 1957, 104, 270.
10. U. R. Evans, *J. chem. Soc.*, 1929, p. III, esp. p. 122.
11. M. J. Pryor and D. S. Keir, *J. electrochem. Soc.* 1957, 104, 270, U. R. Evans, *J. Soc. chem. Ind. (Lond.)*, 1928, 47, 73T.
12. M. J. Pryor, *Corrosion* 1958, 14, 1t.
13. N. E. Promisel and G. S. Mustin, *Corrosion* 1951, 7, 339.
14. E. C. J. Marsh, *Electroplating* 1954, 7, 88.
15. H. O. Teeple, *Amer. Soc. Test. Mater. tech. Pub.* 175, (1955), p. 89.
16. L. F. LeBrocq and H. G. Cole, *Métaux et Corros.* 1949, 24, 211; N. H. Simpson, *Corrosion* 1950, 6, 51 *Mater. and Meth.* Feb. 1950, 31, 49.
17. W. F. Higgins, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1958, pp. 218, 1604.
18. W. T. Edwards, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1958, p. 219.
19. «Corrosion and its Prevention at Bimetallic Contacts» 1956, notes (a) (b) (c) and (h), (H. M. Stationery Office).
20. P. A. Raine, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1954, p. 958, E. E. Pool, p. 957.
21. S. C. Britton and R. W. de Vere Stacpoole, *Metallurgia* 1955, 52, 64.
22. *Metal finish. J.* 1955, 1, 85.
23. A. von Zeerleder, *J. Inst. Met.* 1931, 46, 169; esp. discussion, p. 180.
24. R. I. Wray, *Corrosion* 1954, 10, 50, esp. p. 55.
25. F. Pearlstein, *Metal Finishing* 1956, 54, No 4, p. 52.
26. E. Zurbrugg, *Rev. Alumin.* 1957, 244, 647.
27. J. S. Forrest and J. M. Ward, *J. Instn. elect. Eng.* 1954, 101, Part II, p. 271, discussion, p. 283.
28. A. A. Brouwer, *Industr. engng. Chem.* 1958, 50, April, p. 73A.
29. N. P. Inglis, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 180, esp. p. 188; J. B. Cotton, *ibid.* 1958, p. 640; H. Paige and S. J. Ketcham, *Corrosion* 1952, 8, 413; D. Schlain and C. B. Kenahan, *ibid.* 1958, 14, 405t; H. B. Bamberger, P. J. Cambourdis and G. E. Hutchinson, *Trans. electrochem. Soc.* 1954, 101, 442; D. Schlain C. B. Kenahan and D. V. Steele, *ibid.* 1955, 102, 102.
30. H. G. Cole (*J. appl. Chem.* 1955, 5, 197) and discussion thereof (*Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 152).
31. J. F. Willging, J. P. Hirth, F. H. Beck and M. G. Fontana, *Corrosion* 1955, 11, 71t, H. G. Compton, A. Mendizza and W. W. Bradley, *ibid.* 1955, 11, 383t.
32. F. N. Speller, «Corrosion: causes and prevention» 1951, p. 44 (McGraw-Hill), quoting J. O. Handy and W. P. Wood.
33. L. Kenworthy, *J. Inst. Met.* 1943, 69, 67.
34. F. C. Porter and S. E. Hadden, *J. appl. Chem.* 1953, 3, 385.
35. C. E. Bird and U. R. Evans, *Corros. Tech.* 1956, 3, 279.
36. L. Kenworthy and M. D. Smith, *J. Inst. Met.* 1944, 70, 463; P. T. Gilbert, *J. electrochem. Soc.* 1952, 99, 18; R. B. Hoxeng and C. F. Prutton, *Corrosion* 1949, 5, 330; H. L. Shuldener and L. Lehrmyn, *ibid.* 1958, 14, 545t; J. L. Mansa, *Corros. Tech.* 1954, 1, 102; G. Masing, «Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde» 1950, p. 564 (Springer).
37. U. R. Evans, *J. Inst. Met.* 1923, 30, 267.
38. R. B. Mears and U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 1934, 30, 417.
39. E. V. Kunkel, *Corrosion* 1954, 10, 260; J. A. Collins, *ibid.* 1955, 11, 11t; O. B. Ellis, and F. L. LaQue, *ibid.* 1951, 7, 362.
40. D. Schlain and C. B. Kenahan, *Corrosion* 1956, 12, 422t.
41. R. L. Davies, *Iron St. Institute Spec. Rep.* 1952, 45, 131.
42. N. P. Inglis, *Chem. and ind. (Lond.)* 1957, p. 180, esp. p. 187.
43. W. E. Ballard, V. E. Stanbridge, J. R. Dewhurst and T. H. Turner, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1954, pp. 957—958.
44. E. H. Wyche, L. R. Voigt and F. L. LaQue, *Trans. electrochem. Soc.* 1946, 89, 149.
45. O. E. Kirchner and F. M. Morris, *Corrosion* 1951, 7, 161, F. N. Speller and F. L. LaQue, *ibid.* 1950, 6, 209, esp. p. 215.
46. H. Cheftel, «La corrosion du blanc fer» 1935, p. 18 (J. J. Carnaud, Paris).
47. L. Kenworthy, *J. Inst. Heat Ventilating Engrs.* 1940, 8, 24.
48. C. E. Homer, *Tin and its Uses* 1942, March, No 12, p. 1.
49. R. Chadwick, *Priv. Comm.*, March 23, 1955.
50. S. M. Grymko and R. I. Jaffee, *Mater. and Meth.* 1950, 31, 59.

51. S. C. Britton, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 657.
52. S. C. Britton «Corrosion Resistance of Tin and Tin Alloys» 1952, p. 34 (Tin Research Inst.); G. L. J. Bailey and H. C. Watkins, *Metal Ind. (Lond.)* 1949, 75, 551, W. R. Lewis, «Notes on Soldering» 1948, pp. 13—15 (Tin Research Institute). Tin and its Uses May 1954, p. 9.
53. A. J. Liebman, *Corrosion* 1954, 10, 147.
54. F. Meunier, C. R. 1933, 196, 271; E. O. Meryon, *Iron and Steel Institute Corrosion Committee Reports* 1935, 3, 101; J. P. Moore, *Corros. Tech.* 1954, 1, 92.
55. W. K. B. Marshall, *Soc. Chem. Ind. chem. Engng. Group. March* 14, 1944.
56. E. C. Rollason, *J. Iron St. Inst.* 1933, 127, 391; 1934, 129, 311.
57. G. A. Nelson, *Corrosion* 1958, 14, 145t.
58. J. H. Reimers, «Aluminium» (Tanum, Oslo), 1947 p. 255.
59. M. Cook, *Light Metals* 1951, 14, 327. U. R. Evans, *Corros. Tech.* 1951, 1, 136, p. 138.
60. E. A. G. Liddiard, *Sheet Met. Ind.* 1947, 24, 1857.
61. L. W. Smith, *Trans. electrochem. Soc.* 1946, 89, 83.
62. G. M. Boyd, *British Welding J.* 1954, 1, 560.
63. R. N. Parkins, *British Welding J.* 1955, 2, 495, p. 499.
64. W. Liebig, *Schweissen u. Schneiden* 1955, 7, 355; K. Wellinger, F. Eichhorn and F. Löffler, *ibid.* 1955, 7, 7; H. G. Kunz, *ibid.* 1955, 7, 291.
65. P. Hamer and E. W. Colbeck, *Chem. and Ind (Lond.)* 1944, p. 163; G. Chaudron, *Métaux et Corros.* 1939, 14, 71.
66. N. L. Evans, *Found. Tr. J.* 1940, 62, 102.
67. *Instn Gas. Engrs. Lond. Communicatios* 398 (1951), 517 (1957).
68. C. L. M. Cottrell, *British Welding J.* 1954, 1, 167.
69. J. T. Waber, *J. electrochem. Soc.* 1954, 101, 271; 1955, 102, 344 (M. Rosenbluth); 1955, 102, 420; 1956, 103, 64 (B. Fagan); 1956, 103, 138 (J. Morissey and J. Ruth).
70. W. J. Schwerdtfeger and I. A. Denisin, *Bur. Stand. J. Res.* 1955, 54, 61.
71. M. Stern, *Corrosion* 1958, 14, 329t.
72. W. R. Buck and H. Leidheiser, *Nature* 1958, 181, 1681.
73. Posenfel'd and his colleagues *Zhur. fiz. Khim.* 1956, 30, 2724; 1957, 31, 72, 328, 2328; 1958; 32, 66.
74. G. N. Flint, *J. Inst. Met.* 1959, 87, 303.
-

## ГЛАВА VII

# АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВНОСТЬ

## ВВЕДЕНИЕ

Как упоминалось ранее, в случае влажной коррозии до сих пор считалось, что скорость коррозии обычно лимитируется скоростью доставки кислорода; следует указать, что, если к системе приложена внешняя э. д. с., то подобного ограничения не может быть. С первого взгляда кажется, что может быть достигнута любая скорость коррозии, как бы велика она не была, но практически имеет место и пассивация; в неразмешиваемых электролитах преобладает пассивация. Как показано, на аноде образуется пленка, обычно невидимая, которая делает анод пассивным. Возражения против того, что пассивность, возникающая при действии кислоты на железный анод, является результатом образования окисной пленки, проверены и считаются несостоятельными; пленки, которые в отсутствие анодного тока разрушались бы кислотой в результате восстановительного растворения, стабильны в условиях анодного процесса. При образовании пленок на аноде весьма важной причиной является влияние анионов, особенно хлор-ионов, которые неблагоприятны для процесса пассивации. Имеются случаи, когда анодная коррозия умышленно использовалась для таких целей, например, при образовании пигментов.

Особое внимание в этой главе уделяется образованию относительно толстых анодных пленок на алюминии или других металлах I группы периодической системы; следует пояснить, что достигнутая в некоторых ваннах толщина пленки пропорциональна приложенной э. д. с. Далее показано, что определенные методы «анодирования» приводят к образованию компактной защитной барьерной пленки непосредственно на металле, покрытом пористым внешним слоем, который способен адсорбировать краситель; этот слой может быть получен непористым и защитным при последующей обработке.

К рассматриваемому вопросу относится и получение защитных пленок на алюминии подобно тому как это наблюдается при анодировании, но без наложения внешней э. д. с., а также химическое и электрохимическое полирование, теория которых излагается.

## СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КОРРОЗИЕЙ И ПАССИВНОСТЬЮ

**Факторы, лимитирующие скорость коррозии.** Для различных видов коррозии до сих пор считалось, что скорость процесса в большинстве случаев контролируется скоростью доставки кислорода, которая обычно низка. Однако небольшой участок металла может подвергаться сильной коррозии, если этот участок связан с большим катодным участком металла, на котором происходит процесс восстановления кислорода. Увеличение интенсивности коррозии вследствие локализации на небольшой поверхности наблюдается

иногда, если на большую металлическую поверхность попадает инертное тело (например, камень), которое защищает небольшую поверхность от доступа кислорода или ингибитора.

Настоящая глава посвящена тому виду коррозии, который не требует подвода кислорода, так что на первый взгляд кажется, что здесь нет предела в скорости коррозии; это обуславливает коррозию при наложении внешней э. д. с., которая, если она достаточна велика, может явиться источником тока большой силы в элементе типа

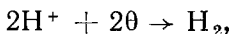
Металл А (анод) | раствор | Металл К (катод)

(где К, если желательно, может быть из того же металла, что и А). Если весь этот ток идет на коррозию, то очевидно, что скорость коррозии неограничена; к счастью, может иметь место явление пассивности, так что вышеупомянутая некоторая плотность тока идет не на растворение металла, а на выделение кислорода. В неразмешиваемых электролитах и, в частности, на горизонтальных поверхностях явление пассивности проявляется уже после того, как некоторое (короткое) время происходил процесс коррозии, даже при относительно низкой плотности тока; процесс пассивации предпочтительнее протекает в присутствии ингибитора, а также, в случае железа, в щелочной среде; для большинства металлов, к сожалению, наличие хлоридов не способствует пассивности.

**Условия, благоприятствующие анодной коррозии.** Реакции, происходящие под действием внешней э. д. с., подобны ранее описанным. Если (фиг. 22, стр. 95) ячейка:

Fe (пластина) | NaCl | (раствор) | Cu (пластина)

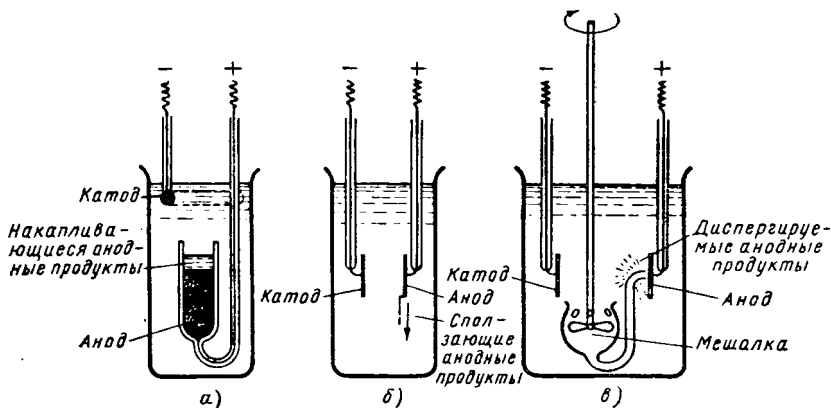
присоединяется через сопротивление при помощи медного проводника к положительному полюсу внешнего источника э. д. с. (например, аккумулятора), то железо будет переходить в раствор в виде растворимого хлорида двухвалентного железа, в то время как у медного катода будет наблюдаться подщелачивание, где реакция может быть результатом восстановления кислорода до  $\text{OH}^-$ , если плотность тока очень низка (например, когда внешнее сопротивление очень велико). Если плотность тока повышается, то доставка кислорода может не соответствовать данной плотности тока, и, вероятно, будет иметь место только катодная реакция выделения водорода; так как в результате этой реакции восстанавливаются ионы водорода



то это приводит к подщелачиванию первоначально нейтрального раствора, как это происходит при восстановлении кислорода. Продукты анодной и катодной реакции будут взаимодействовать между собой и с растворенным кислородом, образуя неплотный хлопьевидный осадок ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeO}(\text{OH})$ ), который, оседая на некотором расстоянии от железа, не сможет предохранить его от коррозии; если запас кислорода ограничен, то могут оседать черный магнетит или зеленое закисно-окисное соединение железа (стр. 88). Если раствором, скажем, служит разбавленная серная кислота, то он останется прозрачным. Если основная часть поверхности железа защищена соответствующей пленкой из лака, то остается незащищенной лишь небольшая часть поверхности, интенсивность коррозии которой чрезвычайно увеличивается, и железный анод вскоре может быть совершенно перфорирован.

**Условия, благоприятствующие пассивации.** Если поверхность железа располагается горизонтально и, в частности, если она защищена от конвекционных токов (фиг. 50, а), то условия для начала пассивации благоприятны. Этот метод был широко использован Мюллером, который свою интенсивную работу по изучению пассивности строил на математической основе. Мюллер нашел, что аноды из железа, цинка, кадмия или меди, в конце концов, ста-

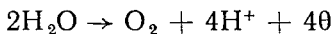
новятся пассивными, даже когда в качестве раствора используется разбавленная серная кислота; пассивация наступает быстро, если приложенная сила тока велика, но даже, если последняя ничтожна, металл через достаточный промежуток времени становится пассивным. Для накопления на поверхности анода концентрированного раствора сульфата металла необходимо некоторое время; в конце концов, раствор становится пересыщенным, и на поверхности металла появляется слой крошечных кристаллов, обладающих двойным лучепреломлением, которые Мюллер в нескольких случаях идентифицирует (на основании исследования с помощью поляризационного микроскопа) как гидратированный сульфат. Эти кристаллы покрывают большую часть поверхности, и, хотя общая сила тока резко падает (в условиях опытов Мюллера), плотность тока, однако, увеличивается. Основным результатом



Фиг. 50. Ячейка для изучения анодного поведения металлов:

*а* — с горизонтальным анодом, защищенным от случайных колебаний — условия, благоприятствующие пассивации (В. И. Мюллер); *б* — с вертикальным анодом, позволяющим тяжелым продуктам сползать вниз — условия, не способствующие пассивности; *в* — с диспергированием анодных продуктов механической мешалкой — условия, предотвращающие пассивность, если только плотность тока не слишком высока (В. И. Шутт, А. Уолтон).

описанного экранирования поверхности является то обстоятельство, что потенциал на неэкранированной части становится более положительным, что делает возможным протекание других реакций, таких как образование окислов; если уже образовалась окисная пленка, то это препятствует коррозии, и большая часть силы тока тратится на выделение кислорода. С точки зрения разбираемых нами явлений (для наших целей) реакцию более удобно написать в следующем виде:



и, кроме того, следует отметить, что эта реакция способствует подкислению раствора<sup>1</sup>. Коррозия не прекращается совершенно. Имеет место медленное растворение, и железо переходит в раствор (в виде 3-валентного, а не 2-валентного иона), как это обнаружено 38 лет назад Лобри де Браяном [1]. Возможный механизм этого процесса предложен Феттером [2]. Крупные исследования были проведены Мюллером совместно со многими его сотрудниками, из которых работы Конопицкого и Маху заслуживают особого внимания. Ранние стадии исследования описаны в книге Мюллера «Теория пассивности металлов и ее экспериментальное обоснование» и в его лекции «О пассивности металлов» [3]. Особое внимание должно быть уделено статьям Мюллера [4].

На вертикальном аноде сползание тяжелых продуктов коррозии (фиг. 50, б) задерживает или, возможно, предотвращает наступление пассив-

<sup>1</sup> Первоначально нейтральный раствор становится кислым.

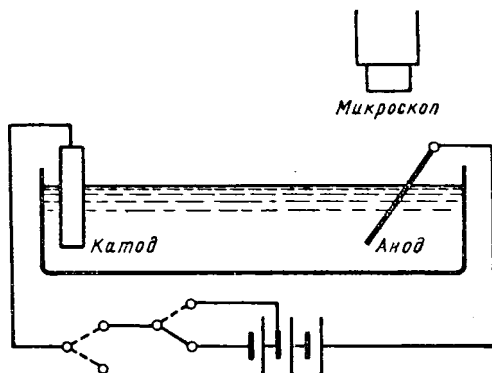


ности, в то время как в случае, когда раствор перемешивается, как это изображено на фиг. 50б, б (по данным Шутта и Уолтона для золота и хрома), пассивация все же затруднена; ниже определенной плотности тока пассивация вообще не наступает [5].

**Доказательство наличия пленки.** На железе отложение сульфата  $\text{Fe}^{2+}$  (или при некоторых обстоятельствах основного сульфата) в результате процесса пассивации приводит к потускнению поверхности, как это отмечено Хеджесом (стр. 218, [17]) и Оливером (стр. 216); но если уже имеет место достаточное выделение кислорода, то кристаллы сульфата покрываются с поверхности пузырьками кислорода и, в основном, снова растворяются; если имеет место полная пассивация, то поверхность железа оказывается блестящей, почти такой же, как в начале опыта. Как бы то ни было, пленка действительно существует, как это показано в опытах автора с наклонным анодом (фиг. 51) (прибор конструируется

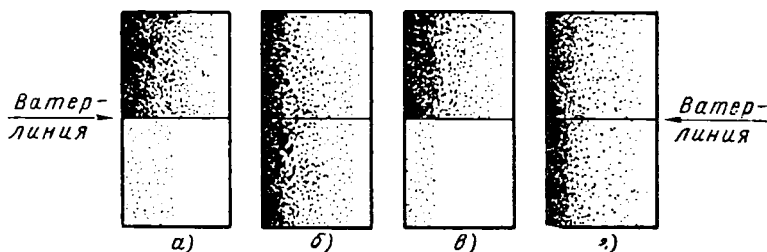
таким образом, чтобы поверхность находилась все время в поле зрения микроскопа) [6]. Образцы изготовлялись из холоднокатаного электролитического железа и шлифовались перед опытом, в качестве раствора применялась 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Внешняя э. д. с. составляла 6 в. Сначала анод корродировал, но высокая плотность тока вскоре приводила к пассивации, так что начинал выделяться кислород. Если затем сила тока на мгновение прерывалась при помощи особого ключа, то анод оставался пассивным, даже когда цепь снова замыкалась, но если ток прерывался длительно, то анод снова становился активным и перед пассивацией (и выделением кислорода) должен еще раз наступить новый период активации (коррозии). Был проведен небольшой опыт, дающий возможность предсказать время, в течение которого должен быть восстановлен ток для того, чтобы иметь в «активном состоянии» электрод, который еще пассивен в большей части, но уже активен в некоторых точках. Если уловлен правильный момент, то коррозия начинается с активных мест и постепенно распространяется под пленку, присутствующую на пассивных участках, так что пленка таким путем отделяется. Как только контакт с металлом нарушен, пленка становится ясно видимой; эта пленка достаточно устойчива в кислоте. Успех опыта зависит от правильного выбора момента для включения и выключения тока; было найдено, что следует изменять э. д. с. в пределах 4—6 в при помощи особого ключа, в соответствии с требованием положения, которое необходимо для наблюдения (за процессом) в микроскоп. Необходимы некоторые простые предварительные опыты, после которых может быть получен успешный результат при соответствующей манипуляции с обоими ключами. При отделении пленки необходимо иметь в виду три основных требования: 1) пленка, находящаяся в контакте с металлом, разрушается кислотой в отсутствие тока (или когда ток слабый) вследствие восстановительного растворения (это явление будет объяснено ниже); 2) пленка, находящаяся в контакте с металлом, не поддается разрушению кислотой, когда через ячейку протекает сильный ток; 3) пленка вне контакта с металлом сопротивляется быстрому разрушению кислотой вне зависимости от того, включен или выключен ток.

Изолированную пленку труднее сохранить в кислоте, чем пленку, ранее полученную из железа, подвергнутого пассивации в растворах хромата



Фиг. 51. Аппарат с наклонным анодом для изучения удаления пленки.

натрия (стр. 145), вследствие внутреннего напряжения; в некоторых случаях пленка сама по себе отделяется с анода, образуя длинные плотные рулоны, которые при небольшом увеличении напоминают волокна. В других случаях, отдельные части пленки сами по себе скручиваются друг с другом, образуя нечто, напоминающее паутину. Однако, несмотря на то, что пленка механически непрочна, она химически стабильна и прозрачные образцы ее могут сохраняться в 1 н. кислоте в течение часа; некоторые части пленки имеют непрозрачные включения, очевидно, металлическое железо, и последние быстро растворяются (в результате процесса восстановительного растворения, который будет описан ниже). Наличие металла в пленке является указанием на сцепление металла и окисла на шлифованной поверхности, для которого имеется ряд доказательств [7]. Следует отличать процесс пассивации на горизонтальном аноде при стационарных условиях, как в опытах Мюллера, и процесс пассивации на вертикальном или наклонном анодах в условиях, способствующих



Фиг. 52. Окрашенные в результате нагревания стальные образцы:

*а* — погруженные в 0,01 н. серную кислоту; *б* — погруженные в 0,01 н. серную кислоту, содержащую хромовую кислоту; *в* — катодно-обработанные в 0,01 н. серной кислоте; *з* — анодно обработанные в 0,01 н. серной кислоте.

конвекции. В случае стационарных условий имеется две стадии: 1) образование кристаллов соли (обычно сульфата), видимых под микроскопом, которые повышают истинную плотность тока и делают возможным 2) образование еще более защитной окисной пленки, которая обычно невидима, когда она находится в контакте с металлом. В условиях конвекции или перемешивания, которое очевидно не способствует выделению кристаллов соли, может быть только одна стадия; возможно, что пассивация вообще не будет наблюдаться в условиях сильного перемешивания, если только потенциал и приложенная плотность тока недостаточны для того, чтобы вызвать образование окисла непосредственно без предшествующего образования кристаллов сульфата. По этому вопросу мнения несколько расходятся; экспериментальным исследованиям надлежит решить это определенно, как бы ни было трудно, и внести ясность в наше понимание этого основного вопроса.

**Затруднения, возникающие при рассмотрении окисной пленки с точки зрения пассивности.** Вышеописанные опыты подтверждают точку зрения, что пассивация железа, анодно поляризованного в кислоте, обусловлена образованием невидимой окисной пленки, которая становится видимой, когда она перестает быть в контакте с блестящей поверхностью металла. Некоторые подобные наблюдения, сделанные ранее, требуют, однако, обсуждения. 50 лет тому назад подобные явления использовались для доказательства того, что любая окисная пленка сразу растворится в кислом растворе. Такое утверждение имеет два слабых места. Во-первых, жидкость, находящаяся в непосредственной близости от анода, может в момент пассивации не быть разбавленной серной кислотой, а в основном, концентрированным раствором сульфата  $\text{Fe}^{2+}$ . Во-вторых, хотя окисные пленки обычно и растворяются кислотой при контакте с металлом, они противостоят кислоте

в прианодных условиях и, следовательно, противостоят кислоте, когда их удаляют с металлической основы. Следует вспомнить ряд ранее проведенных опытов с железом, несущим на своей поверхности видимые пленки, которые непосредственно демонстрируют эти взгляды [8].

Образцы железа были нагреты вдоль одного края таким образом, чтобы получился ряд интерференционных цветов; когда такие образцы погружаются на 1 мин. в 0,01 н. раствор  $H_2SO_4$ , окраска меняется, исчезая полностью на участках менее сильно нагретых, где пленка была очень тонкой, и изменяясь на участках, которые подвергались большему нагреву, что указывает на уменьшение толщины пленки (фиг. 52, а). В некоторых случаях более толстые пленки отслаиваются; после отслаивания они могут оставаться в кислоте длительное время, не претерпевая серьезных изменений. По-видимому, следует убедиться в том, простирается ли эта невосприимчивость к кислоте и на самые тонкие пленки<sup>1</sup>.

Таким образом (на основании последних данных), пленка, полученная на металле методом непосредственного нагрева, была перенесена на пластик (методом, описанным на стр. 716). Перенесенная пленка погружалась до определенного уровня в 0,01 н.  $H_2SO_4$  на 1 мин., при этом не было обнаружено никаких изменений. После того как образцы были вынуты и высушены, нельзя было определить, до какого уровня они погружались в кислоту перед этим. Следовательно, пленка подвергается действию кислоты только в том случае, если она находится в контакте с металлом. Было также найдено, что, если нагретый образец с пленкой погружается в 0,01 н. серную кислоту, содержащую в избытке хромовую кислоту, то он не подвергнется никаким изменениям, здесь опять-таки невозможно позже решить, где был верхний уровень влажной поверхности (фиг. 52, б). Если два образца, присоединенные к внешнему источнику тока, обработать в 0,01 н.  $H_2SO_4$  (без хромовой кислоты), то на катодно обработанном образце (фиг. 52, в) разрушается окраска, что длилось дольше, чем на образце, погруженном в раствор без тока (фиг. 52, а), в то время как анодно обработанный образец (фиг. 52, б) не подвергается никаким изменениям, опять-таки позже невозможно решить, где была ватерлиния.

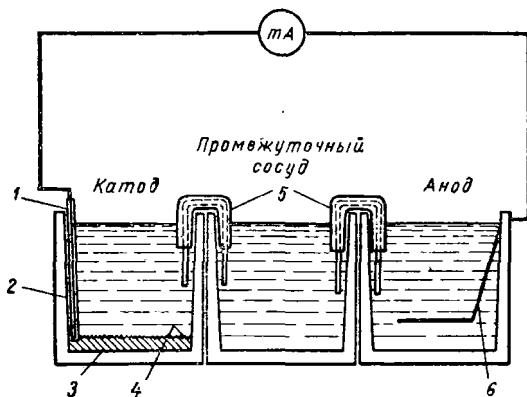
**Восстановительное растворение.** Только что изложенные факты ясно показывают, что непосредственное растворение, вызываемое действием кислоты на окисную пленку  $Fe^{3+}$ , очень слабое, в то время как в условиях катодной обработки разрушение пленки идет быстро. Довольно быстрое разрушение в отсутствие тока обуславливается действием локальных элементов при самопроизвольном разрыве пленки:

железо (анод) | кислота | окисел  $Fe^{3+}$  (катод).

На катоде окись  $Fe^{3+}$  восстанавливается до  $Fe^{2+}$ , так что последняя непосредственно переходит в раствор; это явление известно под названием **восстановительного растворения**. Если окрашенный образец целиком является анодом (при наложении внешней э. д. с.), то это препятствует действию локальных катодов, и пленка остается неразрушенной. То же самое происходит при простом погружении, если раствор содержит хромовую кислоту — сильный окисляющий агент, которая будет восстанавливаться предпочтительнее, чем  $Fe^{3+}$ , и этим самым давая возможность пленке остаться неразрушенной. Предположение, что пленки из окисла  $Fe^{3+}$  не могут быть защищены при определенных условиях, определяемых наличием восстановительного растворения, а не непосредственным растворением, было подтверждено Прайэром, который не только изучил окисные пленки на железе,

<sup>1</sup> Пленки, ответственные за окраску первого порядка, состояли только из окиси  $Fe^{3+}$ . Пленки, ответственные за окраску более высокого порядка, были смешанными, наряду с окисью  $Fe^{3+}$  содержали и магнетит (стр. 30).

но также и окислы  $\text{Fe}^{3+}$  в порошкообразном состоянии; он получал последние осаждением аммиаком железоаммониевых квасцов, тщательно промывал и прокаливал осадок при определенной температуре. Прайэр нашел, что непосредственное действие кислоты было медленным и что кислотная вытяжка содержала много ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , хотя окисел формально состоял из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; это обстоятельство согласуется с работой Пфайла (стр. 32), который нашел,



Фиг. 53. Ячейка для демонстрации восстановительного растворения окиси железа (М. И. Прайэр, Ю. Р. Эванс):

1 — стеклянная оболочка; 2 — контакт из платиновой проволоки; 3 — ртуть; 4 — порошок окиси; 5 — фильтровальная бумага на полиэтиленовых мостиках; 6 — пластинка из железа — анод.

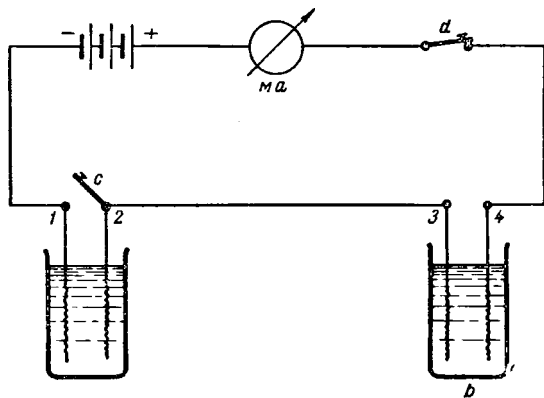
ет как анод короткозамкнутой ячейки, а ртуть с окислом железа на ней — как катод; катодная реакция может рассматриваться как процесс образования дефектов решетки в окисле  $\text{Fe}^{3+}$ , так что растворение происходит легче. В такого рода опытах ионы  $\text{Fe}^{2+}$  появлялись в левой части при катодном растворении окисла  $\text{Fe}^{3+}$  и в правой части при анодном разрушении железа. Ячейка, изображенная на фиг. 53, действительно представляет собой модель локального элемента, действующего каждый раз при разрыве пленки из окиси  $\text{Fe}^{3+}$  на окисленном железе (фиг. 54). Несплошность пленки показана на диаграмме как вполне четкий разрыв в пленке, но практически может быть просто место, где структура окисла будет иметь достаточные дефекты, для того чтобы начался быстрый переход катионов железа в кислоту. Помещая миллиамперметр, Прайэр имел возможность измерить силу тока между анодом и катодом и сравнить последнюю со скоростью восстановительного растворения окисла  $\text{Fe}^{3+}$ . Если исключить доступ кислорода, то выход по току, согласно закону Фарадея, был выше 90% вначале, а затем снизился; в присутствии кислорода выход по току был много ниже, очевидно, из-за того, что часть тока расходовалась на восстановление кислорода. Таким образом, растворенный кислород в электролите будет уменьшать возможность разрушения пассивной пленки на металле — и это имеет место<sup>1</sup>.



Фиг. 54. Восстановительное растворение окиси железа на железе, подвергнутом действию кислоты.

<sup>1</sup> В отдельных случаях для нержавеющей стали в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имела место коррозия в отсутствие кислорода и пассивация в его присутствии. Возможно, что в данном случае в местах утечек восстанавливается не кислород, а ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , которые образуются в его присутствии. Таким путем предотвращается восстановительное растворение пленки. См. гл. IX.

**Исчезновение пассивации после выключения анодного тока.** Если железный анод становится пассивным при анодной обработке под действием достаточно высокой плотности тока в кислом растворе и если внешний ток затем выключается, то явление пассивации исчезает, как уже объяснялось, вследствие восстановительного растворения. В явном кислом растворе потеря пассивности (внезапное падение потенциала) может произойти очень быстро — возможно в пределах нескольких секунд. В слабокислых растворах пассивность может сохраняться дольше и в нейтральных растворах еще длительнее; в некоторых щелочных растворах явление пассивности может сохраняться как угодно долго. Даже в растворах, которые не способствуют пассивации (если ток выключен полностью), пассивность может сохраняться, даже если плотность тока настолько низка, что не может вызвать пассивности на подобном электроде, который первоначально являлся активным. Легче сохранить пассивность на аноде, который уже пассивен, чем получить пассивное состояние на аноде, который вначале был активным. Это представлено в удачном опыте, предложенном Пурбе (фиг. 55). Две ячейки, каждая из которых содержит по два одинаковых электрода (железная проволока), погруженных в 0,1 *n.* раствор  $\text{NaHCO}_3$ , соединены последовательно с внешней батареей, дающей напряжение в 3 в (элемент Лекланше). Так как ячейка соединена последовательно, а глубина погружения в раствор для обеих проволок одинакова, то анодная плотность тока должна быть одинакова в обеих ячейках. Различие между ними заключается в том, что левая ячейка снабжена ключом *c*, который может замкнуть ее накоротко.

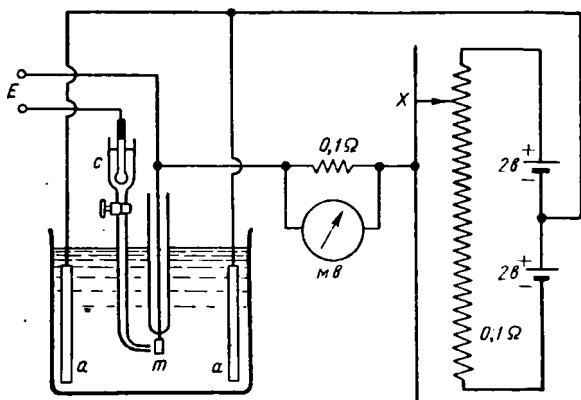


Фиг. 55. Опыт, демонстрирующий, как при прохождении одинаковой силы тока через две ячейки, анод в одной из них остается пассивным, а в другой — растворяется (М. Пурбе).

Сразу же после начала эксперимента этот ключ замыкается на несколько секунд и отсутствие тока в левой ячейке приводит к тому, что анод в ней становится активным, в то время как анод в правой ячейке остается пассивным. Затем ключ размыкается, так что через обе ячейки снова течет ток, но анод в первой ячейке остается активным, а во второй — пассивным, несмотря на равенство плотностей тока в обеих ячейках [10].

**Кривые анодной поляризации.** Если к железному аноду приложена внешняя э. д. с., то изменение силы тока при снижении потенциала на аноде представляет некоторую интересную, но довольно сложную картину, которая изучалась целым рядом исследователей. Первые исследования в этой области, включая и хорошую работу Мюллера, не были вполне удовлетворительными, так как электрическая цепь была непригодна для поддержания потенциала на некотором выбранном уровне ( $V$ ) до тех пор, пока сила тока не установится на соответствующем уровне ( $I$ ). Более современные потенциостатические методы дают возможность поддерживать значение  $V$  на уровне, который не будет изменяться из-за случайных нарушений процесса в ячейке, и поэтому кривые зависимости  $I$  от  $V$  могут быть получены вполне удовлетворительными. Хотя многие современные потенциостатические методы связаны с использованием электронной аппаратуры, все же можно использовать обычный делитель напряжения при условии, что сопротивление моста достаточно низко.

Могут быть использованы также гальваностатические методы. Здесь электрический контур такой, который обеспечивает постоянство силы тока, чтобы не произошло в ячейке. Использование высокой э. д. с. (не сопоставимой по величине с поляризационными изменениями на электродах) через большое сопротивление, позволяющее поддерживать силу тока на требуемом уровне, является простейшим методом. При соответствующих условиях должна быть получена одна и та же кривая, иллюстрирующая соотношение между силой тока и потенциалом вне зависимости от того: 1) фиксируем ли мы потенциал последовательно в ряду нескольких различных значений и позволяет ли время установить значение силы тока на постоянном уровне в каждом случае или 2) фиксируем ли мы силу тока на различных уровнях и добиваемся ли при этом также установления потенциала на постоянном уровне. Две кривые, полученные Франком для железного анода в серной кислоте гальваностатическим и потенциостатическим методами, полностью совпали. Поляризационные кривые для железного анода в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  были получены при удовлетворительных условиях Бартлеттом, Франком и Оливером, работающими соответственно в США, Германии и Голландии. Результаты этих трех исследований, в основном, хорошо совпали. Здесь удобнее для описания выбрать работу Оливера, так как, начиная с железа, он дошел до сплавов железа и хрома; некоторые данные работы Франка обсуждаются в главе XXI. Оливер при-



Фиг. 56. Потенциостатическая схема для получения поляризационных кривых (Р. Оливер).

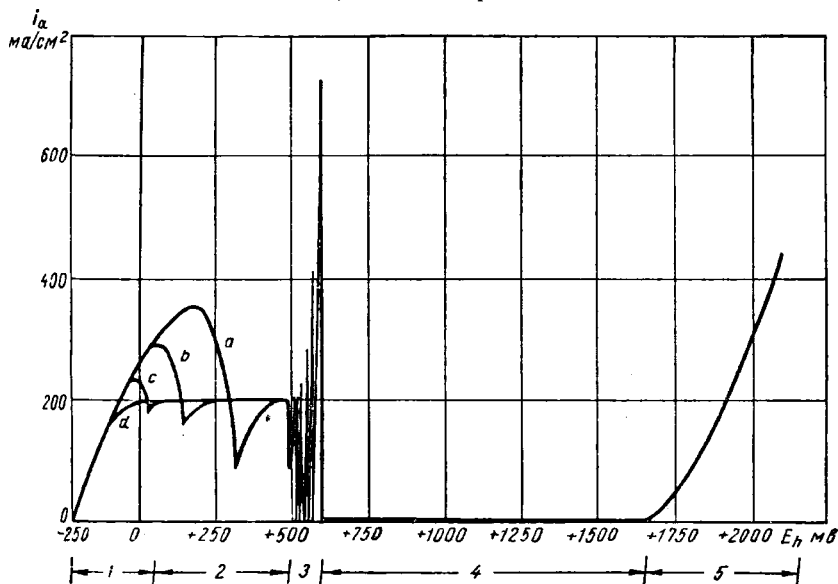
знает, что его электрическая схема имеет своей основой схему Бартлетта и что некоторые из его опытов были, по-существу, повторением опытов Франка. Все три исследования заслуживают детального изучения, но, к сожалению, в двух случаях полные результаты существуют лишь в виде диссертаций. Статьи указанных авторов следующие: [11], [12].

На фиг. 56 представлена схема, использованная Оливером. Падение потенциала в ячейке определяется по положению подвижного контакта (X) на реостате, который представляет собой не проволоку, а трубку из нержавеющей стали, длиной в 3,5 м и сопротивлением только в 0,1 ом. Источник тока в виде двух батарей присоединен таким образом, что ток может протекать через ячейку в любом направлении. При условии, что сопротивление трубы достаточно низко, случайности в ячейке не будут сказываться на наложенном потенциале. Так как напряжение в 4 в и сопротивление в 0,1 ом дают ток в 40 а, необходимо охлаждение водой для того, чтобы защитить материал сопротивления от окисления. Пластины аккумулятора а (свинец — перекись свинца) используются в качестве неполяризующихся катодов. Падение потенциала на поверхности анода m по отношению к потенциалу н. к. э., измерялось потенциометром, присоединенном в точке E. При движении X равномерно вдоль трубки-сопротивления могут быть получены значения I, соответствующие различным значениям V, как это показано на фиг. 57 и что соответствует ячейке: железо (анод) | 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  |  $\text{PbO}_2$  | Pb (пластина аккумулятора, как катод).

**Интерпретация поляризационных кривых.** При отсутствии внешнего тока (это состояние представлено на фиг. 57 точкой O) железо подвергается дей-

ствию кислоты, реакция на локальном аноде  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\theta$  уравнивается выделением водорода на локальных катодах  $2\text{H}^+ + 2\theta \rightarrow \text{H}_2$ .

Потенциал таких реакций оказался приблизительно равным  $-0,25$  в по водородной шкале<sup>1</sup>. Если теперь потенциал изменяется в положительном направлении, так что образец становится анодом, то стимулируется анодная реакция, в то время как выделение водорода ослабевает и вскоре прекращается. Когда выделение водорода прекратилось, сила тока становится эквивалентной скорости коррозии в соответствии с законом Фарадея. Сила тока продолжает расти по мере того, как потенциал изменяется в положительном направлении (область 1) до тех пор, пока она внезапно не достигнет



Фиг. 57. Анодные поляризационные кривые для железа в 10%-ной серной кислоте (Р. Оливер).

максимума и затем не начнет падать. Это наблюдается, когда раствор вблизи пленки стал настолько насыщенным сульфатом  $\text{Fe}^{2+}$ , что на поверхности появляется кристаллический слой, вызывая явное потускнение ее; кристаллическое вещество может быть обнаружено с помощью двойного лучепреломления в поляризационном микроскопе. С точки зрения энергии образования центров кристаллизации всегда имеется отставание в появлении кристаллического слоя, и форма этой части кривой зависит от скорости, с которой возрастает потенциал; чем быстрее идет возрастание, тем выше будет максимум плотности тока, достигнутый перед неизбежным падением, которое, однако, более резко после высокого максимума, так как пересыщение, будучи более сильным, способствует образованию большого количества выкристаллизовавшегося сульфата. В конце концов, плотность тока будет повышаться снова до постоянного значения, при котором образование сульфата при анодном процессе будет точно уравниваться растворением сульфата в растворе: скорость растворения зависит от конвекции и диффузии, но не от потенциала, так что при стационарном состоянии (область 2) кривая становится горизонтальной; сила тока в этой горизонтальной области соответствует анодной коррозии железа в порах, которыми пронизан кристаллический слой.

<sup>1</sup> Аппаратура, представленная на фиг. 56, позволяет производить измерения относительно насыщенного каломельного полуэлемента. Данные могут быть пересчитаны по водородной шкале прибавлением  $0,241$  в.

Горизонтальная кривая располагается при потенциале  $+0,45$  в и сопровождается сильным колебанием потенциала (область 3) <sup>1</sup>. Это странное поведение, конечно, обусловливается тем обстоятельством, что становится возможным образование твердой окисной пленки на металле в порах, пронизывающих толщю кристаллов. Расчет, основанный на более ранних измерениях Фладе (касающихся действительно потери пассивности), по-видимому, указывает на то, что в 10%-ной  $H_2SO_4$  для достижения пассивного состояния требуется потенциал в  $+0,580$  в<sup>2</sup>. Однако в порах между кристаллами кислотность значительно ниже; действительно, значение рН равно  $\sim 2,2$ , которое допускает образование окисла при  $+0,450$  в. Если, однако, железо покрывается окисной пленкой, анодное растворение практически прекращается, и сила тока резко падает до пренебрежимой величины. В отсутствие тока растворение кристаллов сульфата  $Fe^{2+}$  может происходить без какой-либо компенсации за счет образования новых кристаллов, так что железо вскоре снова подвергается действию кислоты (почти полностью 10%-ной); когда эта кислота достигает металла, то уже образованная окисная пленка будет почти немедленно исчезать в результате восстановительного растворения, которое при этом потенциале является возможной реакцией. Следовательно, железо на мгновение оказывается без окисной пленки и следовательно может снова проходить сильный ток, приводящий к образованию свежего окисла в порах, вызывая новое падение тока. Этим объясняются сильные колебания тока. Колебания продолжают до потенциала приблизительно  $+0,580$  в и затем прекращаются, так как выше этого значения окисная пленка становится стабильной даже в присутствии 10%-ной кислоты — как это уже установлено. Выше новой области потенциалов (область 4) сила тока изменяется очень мало, будучи лишь достаточной, для того чтобы способствовать непосредственному растворению окисла кислотой, это будет вызываться (стр. 214) тем, что непосредственное растворение (совместно с восстановительным растворением) происходит чрезвычайно медленно. Для многих практических целей может быть указано, что выше этой области «пассивный» электрод ведет себя подобно платине или другому благородному металлу. Почти (полное) отсутствие тока продолжается приблизительно до  $1,66$  в, когда становится возможным выделение кислорода (область 5). Величины силы тока и скорости коррозии в пассивной области обсуждены в статьях [15], [16].

Колебания силы тока, обнаруженные и интерпретированные Оливером, известны давно. Они получили детальное исследование в ранней работе Хедеса и Майера [17]. Работа Франка, которая аналогична работе Оливера, заслуживает специального изучения. Полное полезное обобщение вопросов анодной пассивации на английском языке было дано Ванхофером [18].

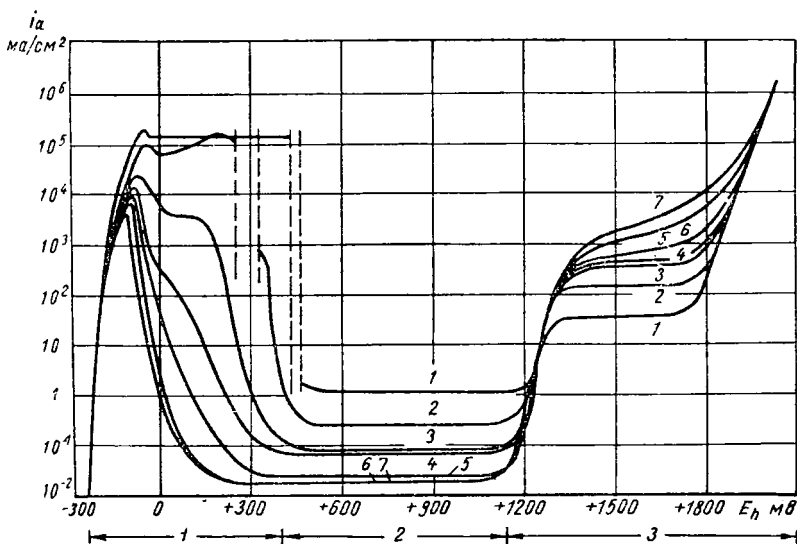
**Анодное поведение сплавов железа и хрома.** Оливер изучал также поляризационные кривые сплавов железа с хромом. На фиг. 58 представлены эти кривые в полулогарифмических координатах для плотности тока для того, чтобы яснее можно было бы представить очень небольшие токи в области потенциалов, соответствующих пассивности. Следует отметить, что сила тока становится тем меньше, чем выше содержание хрома. Вертикальные штриховые линии означают предел области колебаний тока. Сплавы с содержанием 2,8% Сг дают кривую, подобную кривой для чистого железа и образуют кристаллический слой сульфата, который отсутствует при высоком содержании

<sup>1</sup> Колебания имеют место даже тогда, когда потенциал поддерживается постоянным. Нельзя буквально считать, что одни потенциалы области 3 способствуют высокой силе тока, другие — низкой, как это может показаться, если полностью основываться на этом графике.

<sup>2</sup> Фладе нашел, что пассивность на первоначально пассивном аноде исчезает, если потенциал снижается ниже  $580$  — ( $59 \times \text{pH}$ ) мв. Если рН 10%-ной  $H_2SO_4$  равен  $\sim 0$ , то мы можем ожидать пассивации при  $+0,580$  в в такой кислоте, но при  $\sim +0,450$  в при рН  $\sim 2,2$  [13]. Различные мнения в отношении потенциала Фладе нашли выражение в статьях [14].



хрома. Как следует из фиг. 58, область анодной коррозии снова появляется примерно при  $+1,2$  в, эта область, известная под названием транспассивной области, изучена для ряда сплавов Fe—Cr в 1 н.  $H_2SO_4$  Пражаком. Он указывает, что нарушение пассивности происходит при потенциале  $\sim +1,2$  в на сплавах, в которых содержание хрома превышает  $\sim 16\%$ . Хром переходит в раствор в виде  $Cr^{6+}$ , образуя хромовую кислоту, которая с энергетической точки зрения может образоваться только при высоком потенциале. Сплавы, содержащие 18—30% Cr, вновь становятся пассивными при  $\sim +1,8$  в, но сплавы, содержащие 35% Cr или более, непрерывно подвергаются разрушению и не дают этой «вторичной пассивности». Пражак объяснил свои результаты, используя принцип границ устойчивости Таммана



Фиг. 58. Анодные поляризационные кривые для сплавов железо—хром в 10%-ной серной кислоте (Р. Оливер).

1 — 2,8% Cr; 2 — 6,7% Cr; 3 — 9,5% Cr; 4 — 12% Cr; 5 — 14% Cr; 6 — 16% Cr; 7 — 18% Cr.

322). Для этой цели он рассматривает вещество пленки как шпинель  $Fe_{II}(Fe_{III}, Cr_{III})_2O_4$ , в котором все двухвалентные состояния заняты ионами  $Fe^{2+}$ , в то время как трехвалентные состояния заняты частично ионами  $Fe^{3+}$  и частично ионами хрома в соответствии с составом. Из трехвалентных ионов только ионы  $Cr^{3+}$  могут переходить в раствор при высоких потенциалах и можно показать, что когда содержание хрома достигнет 16—18% появятся непрерывные пути для перехода ионов хрома в раствор. Вторичная пассивация связана с блокированием узких каналов кислородом [19].

В главе IX показано, что в отсутствие наложенного тока нержавеющая сталь противостоит кислотам, которые разъедают нелегированное железо, как хром в пленке предотвращает восстановительное растворение, а двухвалентный хром является неустойчивым. При наложении слабого катодного тока от внешнего источника тока так, чтобы понизить потенциалы, нержавеющая сталь может подвергаться коррозии; железо переходит в раствор в виде двухвалентных ионов, а хром в виде  $Cr^{3+}$ . При наложении анодного тока от внешнего источника может наблюдаться некоторая анодная коррозия при потенциале  $\sim 0,0$  в, но пассивность появляется лишь при потенциалах в области  $\sim 0,2—1,2$  в, выше этого значения некоторые сплавы железа с хромом подвергаются анодной коррозии; как уже объяснялось, хром переходит в раствор в виде растворимой хромовой кислоты.

**Толщина аноднообразованных пленок.** Оливер измерял толщину пленки на пассивном аноде, используя схему с постоянной силой тока, рассчитывая из времени пассивации число кулонов, необходимых для пассивации. Постоянная сила тока получается по схеме, принятой различными лабораториями, при этом используется большая э. д. с. (270 в в этом случае) по сравнению с возможными изменениями потенциала в ячейке, соединенной последовательно с большим сопротивлением. Измерив время пассивации при различных значениях силы тока <sup>1</sup>, Оливер рассчитывает толщину пленки, приняв грубо фактор шероховатости, равным 7 (полученный методом ВЕТ <sup>2</sup>); полученная толщина была равна 6 атомным слоям для сплавов с 9,5% или 12% Сг и 3 атомным слоям для 14, 16 и 18% Сг, в то время как на нелегированном хроме пленка рассматривалась как мономолекулярная.

Представляет интерес упомянуть здесь о толщинах, полученных в других экспериментах с использованием других методов и различных металлов в качестве анодов. Хиклинг, используя метод постоянного тока, нашел, что потенциал поднимается до значения, при котором ток расходуется на выделение кислорода, когда толщина соответствует покрытию поверхности слоем в одну молекулу на платине или золоте, в 1—2 молекулы на никеле или в 4 молекулы на меди. Для сурьмы может быть достигнута большая толщина перед повышением потенциала; первоначально образуется слой  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  из 9 молекул, который затем увеличивается за счет образования на нем внутреннего слоя  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , состоящего из 17 молекулярных слоев, прежде чем начинается выделение кислорода [23]. Достигнутая толщина должна зависеть от величины, при которой фиксируется сила тока. Очевидно, как только металл перестает проникать через пленку со скоростью, достаточной для поддержания этого тока, должны иметь место другие реакции, и, в основном, таковыми могут быть только реакции выделения кислорода. Так что резкое повышение потенциала до значения, достаточно высокого, чтобы могла протекать реакция выделения кислорода, неизбежно. Толщина пленки, которая может быть получена в условиях постоянной силы тока, перед резким повышением потенциала, может также меняться в зависимости от формы кристаллов твердой основы пленки. Свинец требует более короткого времени пассивации (т. е. меньшее количество кулонов) в растворе иодида, чем в серной кислоте, так как иодид свинца образует плоские кристаллы, которые располагаются главным образом плоско по поверхности, в то время как сульфат, хотя он и менее растворим, образует относительно круглые частички [24]; см. также работу по кадмию в щелочных растворах [25], а также по цинку в щелочах [26].

Не следует придавать чрезмерного значения этому порядку толщин. Эти значения представляют толщины, при которых данная сила тока не может играть большую роль в изменении толщин пленки, так что начинается выделение кислорода. Отсюда не следует, что утолщение пленки прекращается после того, как произошел скачок потенциала. Классическая работа Тронстада, проведенная методом поляризованного света (стр. 720), наводит на мысль, что пленка, однако, непрерывно увеличивается, после того как начинается процесс пассивации [27].

Толщина, соответствующая началу выделения кислорода, будет таким образом изменяться при изменении плотности тока. Если последняя высока,

<sup>1</sup> Ниже определенной плотности тока  $i_0$  пассивность никогда не наблюдается; вероятно, последняя представляет собой скорость удаления вещества при диффузии и конвекции; при плотности тока  $i$ , превышающей  $i_0$ , время пассивации  $t_p$  выражается уравнением  $(i - i_0) t_p = Q$ , где  $Q$  измеряется в кулонах на  $\text{см}^2$ , позволяющим рассчитать толщину. Уравнение установлено Шуттом и Уолтоном (стр. 211) и Франком [20]. При некоторых обстоятельствах, однако, это уравнение может быть более сложным [21].

<sup>2</sup> Этот метод измерения истинной поверхности металла основан на адсорбции инертного газа при низкой температуре; Оливер использовал криптон при  $-196^\circ \text{C}$  и принял за  $18,5 \text{ \AA}$  поверхность под одним атомом криптона [22].

необходимо более быстрое движение ионов через пленку, чтобы поддерживать этот ток. Кроме того, становится выше поляризация непокрытой поверхности. В работе Хиклинга по сурьме (стр. 220) количество кулонов, расходуемое перед резким скачком потенциала, больше при  $0,01 \text{ а/см}^2$ , чем при  $0,05 \text{ а/см}^2$ . Вероятно при очень высокой плотности тока, скачок может происходить, когда средняя толщина пленки меньше величины одной молекулы, хотя такая пассивация (если действительно уместно это выражение) будет вероятно исчезать, как только прекращается ток.

При потенциостатических условиях факторы, определяющие толщину пассивной пленки, выявляются более легко. Предполагается, что, после того как некоторое время протекал ток, толщина пленки принимает довольно постоянное значение, при котором скорость растворения кислотой или другим электролитом точно уравнивается скоростью регенерации ее током. Интересно вспомнить, что дефекты решетки, которые благоприятствуют движению ионов через пленку, также благоприятствуют растворению вещества пленки; из этих двух факторов первый способствует образованию толстой пленки, второй — тонкой. Работа Тронстеда, упомянутая выше, особенно поучительна, так как она не только показывает рост толщины пленки во время анодной поляризации, но и уменьшение толщины во время катодной поляризации. Никель, например, изучался при постоянной плотности тока в  $0,1 \text{ н. Н}_2\text{SO}_4$  попеременно и как анод, и как катод с периодом в 15 мин. на каждое направление тока. Оптические измерения указывают на образование пленки, когда никель являлся анодом, и на частичное растворение — при катодной обработке; однако последняя не разрушала полностью пленку, так что последний анодный период приводит к толщине пленки, которая перед этим не достигалась. После 4 катодных и 4 анодных периодов толщина становится достаточной, чтобы вызвать интерференционную окраску.

**Предполагаемые анодные реакции.** В главе V было указано, что если металл был погружен в раствор хлористого натрия, то должны быть рассмотрены предполагаемые реакции. Если на мгновение мы исключим случаи, подобные свинцу в растворе сульфата свинца или серебру в растворе хлорида серебра, где могут образовываться пленки из плохо растворимых солей, то имеются две возможности: 1) переход катионов в раствор с образованием раствора соли и 2) образование окисной пленки. В отсутствие внешней э. д. с. решение зависит главным образом от относительного падения свободной энергии и вообще кислая среда способствует образованию растворимой соли, в то время как слабо щелочная среда — образованию пленки; на некоторых металлах нейтральные растворы сначала могут вызвать образование пленки, однако, повышение кислотности в местах, где искажается нормальное расположение атома и где протекают анодные процессы, приводит к условиям, благоприятным для локального образования растворимой соли. Однако, когда потребляется ток от внешнего источника э. д. с. при примерно гальваностатических условиях (сила тока примерно постоянна во внешней цепи), то критерием не обязательно должна быть величина изменений свободной энергии. Если пропускаемый ток высок, то первое изменение может иметь место только в том случае, если обеспечивается переход в электролит в виде катионов необходимого числа атомов в соответствующем энергетическом состоянии. Таким образом, если при низких значениях пропускаемой силы тока выбор между двумя предполагаемыми реакциями может быть произведен на основе рассмотрения свободной энергии, то при высокой плотности тока появляется новый критерий, а именно, энергия активации для каждой реакции. Если последняя меньше при реакции образования пленки, чем при образовании растворимой соли, то мы можем наблюдать образование пленки, за которым следует выделение кислорода даже в условиях кислой среды — просто потому, что это единственный способ, по которому может быть использован пропускаемый ток. Железо, которое растворяется в разбавленной сер-

ной кислоте с образованием растворимого сульфата в отсутствие наложенной э. д. с., может стать пассивным при высокой анодной плотности тока, при этом расходуется большой ток на выделение кислорода. Наоборот, материалы, подобные нержавеющей стали, которые при низкой плотности тока образуют пленку на аноде, начинают вести себя различно, когда плотность тока настолько высока, что анодный потенциал превышает некоторый «потенциал пробоя». Многие из изученных случаев проводились в условиях, которые не были ни потенциостатическими, ни гальваностатическими. Бреннерт использовал ячейку с анодом из нержавеющей стали, применяя постепенно увеличивающуюся э. д. с. и измеряя на каждой стадии силу тока, а также анодный потенциал. Потенциал анода неуклонно увеличивается до тех пор, пока при определенном значении внезапно не падает, причем ток одновременно увеличивается. Это значение является «потенциалом пробоя» и измерение его для различных типов нержавеющей сталей рассматривается некоторыми авторами как критерий устойчивости пассивного состояния, что на сегодня признается не всеми коррозионистами. Бреннерт получил до некоторой степени аналогичные результаты для оловянного анода в растворах хлоридов [28].

Подобные потенциалы пробоя наблюдались на алюминии. Если потенциал повышается постепенно, через ячейку проходит очень небольшая сила тока до тех пор, пока не достигается потенциал пробоя, и условия становятся неустойчивыми; выше величины потенциала пробоя наблюдается сильное увеличение тока; питтинг появляется выше потенциала пробоя, но не ниже его. Уровень потенциала пробоя повышается в присутствии  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{HPO}_4^{2-}$ , но снижается в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ . Опыт, при котором потенциал пробоя зависит от относительной концентрации ионов ингибитора и ионов  $\text{Cl}^-$ , количественно был изучен в работе [29].

При относительно низкой плотности анодного тока пассивности способствуют условия, при которых низка растворимость вещества пленки. Металл, подобный железу, образующий окислы, которые обладают основными свойствами, но не обладают заметными кислыми свойствами, быстро становится пассивным, когда подвергается анодной поляризации в щелочных растворах и вообще остается пассивным в таких растворах после выключения тока; пленка, легко образованная при большой концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , и однажды образовавшись, не столь быстро растворяется. В кислом растворе, как уже установлено, для железа требуется повышение потенциала выше определенного критического значения, если необходимо состояние пассивности. Должно пройти заметное время прежде, чем будет достигнуто пассивное состояние; пассивация исчезает быстро, если ток выключается.

Наоборот, металлы, подобные молибдену, образуют окислы, обладающие кислыми свойствами и не сильно выраженными основными свойствами, показывают обратное поведение, растворяясь анодно в щелочном растворе (с образованием молибдатов) при высокой силе тока, но часто становятся пассивными в кислом растворе, хотя здесь имеются различные факторы. Устойчивость молибдена в  $\text{HCl}$  может быть связана с образованием пленки из относительно нерастворимого хлорида [30].

Хотя железный анод, поляризующийся до высокого потенциала в растворе, близком к нейтральному, может вести себя как инертный электрод, ток главным образом идет на выделение кислорода, а хромовый анод, поляризующийся до высокого потенциала, растворяется свободно с образованием желтого хромата; это понятно, так как шестивалентные соединения хрома сильно растворимы и стабильны в нейтральных (или даже кислых) растворах. Железо растворяется в концентрированной щелочи при высоких анодных потенциалах с образованием аналогичных, но менее стабильных, шестивалентных соединений — ферратов. Сурьма становится пассивной, если она

является анодом в разбавленной кислоте или разбавленной щелочи, в которой может образоваться пленка, но сурьма не становится пассивной в концентрированной кислоте или щелочи, которые растворяют окисную пленку [31].

Анодное поведение свинца имеет практическое значение в связи с аккумуляторами и представляет также большой теоретический интерес. Его поведение изучалось в растворе серной кислоты [32], в растворах галлоидов [33] и в щелочных растворах [34]. Желаящие получить подробную информацию об анодном поведении отдельных металлов должны познакомиться со следующими работами: [35]—[37] — никель; [38] — медь; [39] — цинк; [40] — магний, цинк, кадмий; [41] — кадмий; [42] — титан; [43] — титан; [44] — германий; [45]—[48] — серебро; [49], [50] — медь; [51] — никель; [52] — бериллий; [53] — магний; [54] — индий; [55] — платина (при очень низкой плотности тока); [56] — цинк (при очень низкой плотности тока); [57] — никель, медь, серебро, платина.

**Влияние анионов на развитие коррозии или установление пассивного состояния.** Трудно достигнуть пассивного состояния или даже его поддержать в присутствии хлоридов. Железный электрод, подвергнутый анодной поляризации, в разбавленном растворе (свободном от солей) вскоре становится пассивным; если этот же электрод аналогичным образом поляризовать в растворе, содержащем щелочь и избыток хлорида, то электрод остается активным; железо переходит в раствор в виде хлорида железа и осаждается в виде гидроокиси (коррозия, если снабжение кислородом достаточно) на достаточном расстоянии от металла, так что электрод не защищается.

Тот факт, что металлы обычно более трудно подвергаются пассивации в растворах хлоридов, чем в сульфатном растворе, иногда относится за счет большей растворимости хлоридов, и без сомнения растворимость является важнейшим фактором при пассивации. Серебро, растворимость хлорида которого низка, быстро становится пассивным, если оно подвергается анодной поляризации в растворе хлоридов. Свинец, который образует умеренно растворимый сульфат, становится пассивным при анодной обработке в растворе сульфата много быстрее, чем железо, хотя изменение силы тока во времени подчиняется тому же самому закону, как это показано в работе [58].

Однако неблагоприятное действие хлоридов на пассивацию обычно также относят за счет различия в растворимости и оно вероятно может быть объяснено на основании положения, предложенного на стр. 134. В очень разбавленном растворе градиент потенциала будет заставлять молекулы воды вблизи анодной поверхности ориентироваться таким образом, чтобы кислородный конец молекулы был обращен к металлу, что обеспечивает легкость образования пленки; катионы из металла, вместо того чтобы переходить в раствор, располагаются между ионами кислорода, а вместо них ионы водорода из молекул воды двигаются в толщу электролита.

Если, однако, раствор содержит достаточно количество анионов, несущих отрицательный заряд, тот же самый градиент потенциала будет заставлять их замещать у поверхности металла молекулы воды, которые не несут никакого заряда. Если анионом, о котором идет речь, является  $\text{OH}^-$ , то образование пленки происходит легче, чем в случае молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Если анионом является  $\text{CrO}_4^{2-}$ , то образование пленки может произойти благодаря тому, что анион сам по себе содержит катион ( $\text{CrO}_2^{2+}$ ); то же самое относится к  $\text{SO}_4^{2-}$ , но это обстоятельство начинает играть важную роль только при высоких плотностях тока, где энергия активации в большей степени, чем изменение свободной энергии, становится критерием, определяющим, будет ли развиваться коррозия или наступит пассивация.

Поведение металла, особенно алюминия, как в растворе, содержащем  $\text{CrO}_4^{2-}$ , так и в растворе с  $\text{SO}_4^{2-}$  обсуждается на стр. 228. Ионы хлора, однако,

будут вытеснять молекулы воды, разрушая приэлектродный слой молекул воды и не обеспечивая никакого нового механизма пассивности. Поэтому тот факт, что присутствие хлор-ионов не благоприятствует пассивности, не вызывает удивления.

Пионтелли нашел, что хлориды уменьшают поляризацию не только анодных процессов, но и катодных; в последнем случае растворимость хлоридов может не оказывать существенного влияния. Он считает также, что во многих растворах граница металл—раствор покрыта цепочкой адсорбированных ориентированных молекул воды, которые образуют барьер, затрудняющий переход ионов в любом направлении за исключением случая с необычной энергией. Таким образом, для того чтобы получить катодное осаждение с любой заметной скоростью, необходимо сдвинуть потенциал до значения, значительно более низкого, чем равновесное, а для того чтобы получить анодное растворение с любой заметной скоростью, необходимо повысить потенциал много выше равновесного значения. Если, однако, раствор содержит хлориды, некоторые из ионов хлоридов будут располагаться на границе металл—раствор, и барьер становится более преодолимым. Однако можно получить достаточное катодное осаждение или анодное растворение при потенциалах, относительно близких к равновесному значению; «каталитическое» действие хлоридов связывают с «деформируемостью» иона хлора<sup>1</sup> [59] 128 (см. также стр. 817 этой книги).

Если для обеспечения определенной анодной плотности тока требуется, чтобы потенциал был повышен до более высокого уровня, чем равновесное значение, в растворе сульфата, чем в растворе хлорида, то пассивация будет достигнута скорее в первом случае. Предположим, что раствор достаточно кислый (или стал таковым) для того, чтобы способствовать образованию окиси или гидроокиси в нестабильном состоянии; в этом случае невозможно получить пленку, если только потенциал не повышен до некоторого значения, более высокого, чем равновесное (это наглядно представлено на диаграмме Пурбе для железа, фиг. 179, стр. 814). При более низких потенциалах образование окисной или гидроокисной пленки будет невозможно из-за величины энергии. Итак, если в растворе хлорида необходимо повышение потенциала достигается только при очень высокой плотности тока, в то время как в растворе сульфата это возможно при более низкой плотности тока, то становится понятным, почему трудно достигнуть пассивации металла в растворе хлорида, но более легко в растворе сульфата. Картледж относит влияние ионов  $\text{Cl}^-$ , а также ионов  $\text{S}^{2-}$  за счет электростатического поля, создаваемого отрицательным зарядом в месте адсорбции, который, как он полагает, будет влиять на энергию активации электродных процессов и облегчит как процесс образования, так и процесс растворения катионов металла [60].

Может быть, однако, и другое объяснение механизма действия хлор-ионов (затруднение пассивации). Ионы  $\text{Cl}^-$  могут проникать в решетку пленки, занимая некоторые из узлов, обычно занятых  $\text{O}^{2-}$ . Очевидно, если должна быть сохранена нейтральность в смысле электрического заряда, то их наличие потребует, чтобы некоторые из катионных узлов становились вакантными, так что ионы могут двигаться более быстрее через пленку, которая перестает быть защитной; если на образце имеется образованная на воздухе пленка, перед тем как этот образец начинает служить анодом в ячейке, то при растворении пленка на металле будет разрушаться и в конце концов отделится. Если хлор-ионы могут проникать внутрь окисла, то, очевидно, трудно сохранить, а тем более создать защитную пленку в присутствии хлор-ионов, исключая металлы, подобные серебру, которые дают умеренно рас-

<sup>1</sup> Хор замечает, что подобным образом могут вести себя и ионы  $\text{HS}^-$ .

творимые хлориды, или кадмию, который образует устойчивый основной хлорид<sup>1</sup>.

**Получение пигментов методом анодного растворения.** В следующей главе мы встретим много примеров, в которых анодный процесс (процесс коррозии) не только нежелателен, но и опасен; может быть уместно поэтому с этой точки зрения дать несколько примеров преднамеренного использования анодного процесса в промышленности. В одном из них поучительно показать также значение геометрического фактора в коррозии.

Если мы хотим получить пигмент хромата свинца из металлического свинца, то с первого взгляда кажется разумным сделать свинец анодом и растворять его в растворе хромата калия. Когда, однако, это было проведено, то было найдено, что хромат свинца, будучи непосредственным анодным продуктом, образует хорошо сцепленный с поверхностью осадок, смешиваясь с продуктами коррозии, так что ток частично расходуется на окисление хромата Pb в перекись ( $PbO_2$ ). После того, как на поверхности металла образовался слой чистой перекиси ( $PbO_2$ ), ток расходуется главным образом на выделение кислорода и дальнейшего образования хромата уже не наблюдается. Если, однако, мы пользуемся раствором, содержащим хромат с избытком хлората свинца, то свинец будет растворяться в виде растворимого хлората свинца и будет осаждаться в виде хромата свинца на незначительном расстоянии от металла, так что не будет наблюдаться никакой сильной коррозии. Это было показано в ранних работах [62].

Более современное использование процесса анодного растворения включает электромеханические методы, используемые в промышленности для обработки металла, минуя холодную обработку, а именно для получения тонких дисков. В научных целях анодный процесс используется для граничения монокристаллов вдоль определенной плоскости, не нарушая структуры кристалла [63].

## ПОЛУЧЕНИЕ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ

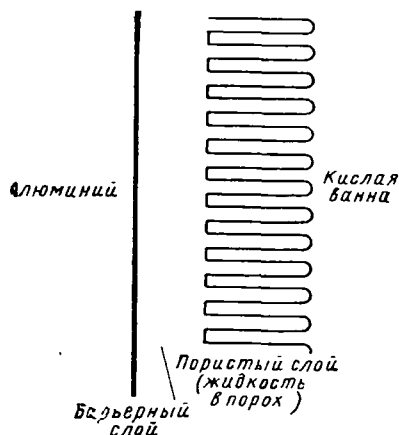
**Анодное поведение алюминия.** В то время как пленка, полученная на железе при анодной обработке в разбавленной  $H_2SO_4$  исчезает, возможно, в течение нескольких секунд, когда выключен ток, положение дела с алюминием иное; алюминий — металл определенной валентности, для которого невозможен процесс восстановительного растворения, а скорость непосредственного растворения окисла мала. В этом случае анодная обработка в серно-кислотной ванне является основным методом для получения толстых окисных пленок, которые заметно увеличивают сопротивление коррозии, и, кроме того, пригодны в качестве подходящей основы под окраску. Разработаны бесчисленные процессы анодного окисления с применением хромовой, серной, щавелевой и фосфорной кислот. Их промышленное использование обсуждается на стр. 231.

**Различия между пленками, полученными при анодном окислении, и обычными пленками, образованными на воздухе.** Как уже установлено, алюминий, подвергнутый обработке сухим воздухом, образует пленку, которая обладает некоторыми защитными свойствами, но полностью не противостоит влажным условиям. Это действительно следует из кривых роста пленки. Харт, подтверждая ранние работы, показал, что в сухом кислороде пленка после быстрого роста вначале практически перестает расти, когда достигнута некоторая толщина; во влажном кислороде, однако, рост не достигает конца, а продолжается с небольшой скоростью [64]. Можно улучшить защитные свойства образованной на воздухе пленки выдержкой

<sup>1</sup> Эта точка зрения принадлежит отчасти Вerveю (частное сообщение). Интерпретация активирующего влияния хлоридов на хром, основанная на стабильном растворении катионов, подобных  $Cr(OH)^{2+}$  и  $Cr(OH)_2^+$ , когда анионом является  $Cl^-$ , предложена в работах [61],

в горячей воде или паре (стр. 232), но более обычным методом получения повышенного сопротивления (коррозии) является анодная обработка. Последняя дает более толстую пленку; в процессе образования пленки на воздухе ячейку можно уподобить элементу  $Al|O_2$  (0,2 ат), в которой э. д. с. равна  $\sim 2,7b$ ; градиент потенциала в пленке уменьшается по мере того, как она утолщается, и вскоре становится небольшим и движение ионов через толщу пленки, так что рост пленки становится пренебрежимо малым. При анодном окислении может быть применено напряжение в 50 или 100 в., и, если механизм остается тем же, пленка должна расти до гораздо большей толщины, что и имеет место.

**Структура пленки.** Были проведены очень точные исследования микро-структуры пленок, полученных при анодировании, но одно время имели



Фиг. 59. Барьерный слой и пористый слой, образующийся при анодировании. Без масштаба. Пористый слой часто более толстый, чем барьерный слой. Некоторые авторы изображают поры круглыми у основания.

место некоторые трудности в согласовании результатов, полученных в США и во Франции. На сегодня имеется достаточно определенная картина, но также и определенная несогласованность, требующая своей интерпретации. Борнокислотные, боратные и нитратные ванны дают только тонкие непористые слои с толщиной, пропорциональной приложенной э. д. с. Сернокислотные или хромовокислые ванны также дают тонкий барьерный слой непосредственно на металле, но если время позволяет, то за барьерным слоем образуется толстый непористый слой (фиг. 59). Структура этой части волокниста (Кларк сравнивает ее со слоем плотно упакованных щетинок). Волокнистость хорошо выявляется на фотографиях Лаккомба и Баяра. Волокна содержат гексагональные призмы со сферическими окончаниями, каждая с порой, локализованной в центре, иногда имеющей форму звезды в поперечном сечении. В большинстве случаев центральная пора не простирается до ме-

талла, но возможно, что некоторые из пор проникают через барьерный слой, достигая металла. Ячеистая структура тщательно изучена Келлером; размеры пор изменяются в зависимости от условий образования, но возможны миллиарды ячеек на 1 кв. дюйм. Толщина обоих слоев также изменяется с условиями формирования пленки. Данбар и Стефенс предполагают, что толщина барьерного слоя равна от 0,1 до 1  $\mu$  и что-нибудь до 200  $\mu$  (иногда даже 500  $\mu$ ) для внешней пористой пленки. Заслуживают изучения оригинальные статьи [65].

Зарождение пор представляет интерес. Маху установил, что вначале пленка бесструктурна, даже при увеличении в 40 000 раз. Позже появляются круглые, или кольцеобразные утолщения, которые часто имеют форму линз; последние увеличиваются по мере утолщения пленки до тех пор, пока вся поверхность не становится гранулярной. Центрами колец являются поры. В случае пленки с толщиной 50—100  $\text{\AA}$ , полученной в боратной буферной ванне, диаметр колец может быть 200—300  $\text{\AA}$ , диаметр пор — 50—100  $\text{\AA}$  [66].

Геришер описывает как структуру пленок, снятую методом Прайера, так и структуру очень тонкого слоя  $\gamma Al_2O_3$ , покрытого толстым пористым слоем  $\beta Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Деккер и Гил установили, что хотя пленки, образованные в сернокислых, фосфорнокислых или щавелевокислых ваннах,



аморфны и пористы (с диаметром пор  $10^{-5}$  см), пленки, полученные в боратных, борных и янтарнокислых или лимоннокислых ваннах — кристаллически [67]. По-видимому, пленки на алюминии, анодированном в щавелево-кислой ванне, кроме многих микропор, также содержат несколько макропор, видимых при малом увеличении или даже невооруженным глазом, последние встречаются в углах и на шероховатых частях поверхности. Оба типа пор поглощают импрегнирующий материал или красители, но только макропоры способствуют разрушению металла [68].

**Механизм образования барьерного слоя.** Важно знать механизм роста окисных пленок при анодной обработке от внешнего источника тока. Как уже установлено, алюминий ведет себя по-разному в различных ваннах. Если анодирование происходит в нейтральном нитратном растворе или в слабо кислой боратной ванне, то образуется просто тонкий барьерный слой, который оказывается непористым и защитным; в анодных ваннах, более кислых, содержащих хромовую, серную, фосфорную или щавелевую кислоты, подобный непористый барьерный слой образуется на основе, покрытой более толстым пористым слоем, который защитные свойства пленки в целом заметно не улучшает, если только не подвергнуть пористый слой определенной дополнительной обработке.

Образование окисной пленки (быстрее, чем растворимой соли) в нейтральной или слабо кислой ванне не является неожиданностью, так как она будет представлять конечный стабильный продукт <sup>1</sup>.

Утолщение пленки практически прекращается, когда градиент потенциала становится настолько малым, что ионы не могут легко продвигаться через пленку во взаимно противоположных направлениях. Поскольку большая часть э. д. с. будет использоваться на падение потенциала в окисной пленке, то увеличение ее толщины пропорционально приложенной э. д. с. и равно  $14,5 \text{ \AA}$  на 1 в для алюминия <sup>2</sup> ( $16,0 \text{ \AA}/\text{в}$  для тантала).

Это достижение предельной толщины, пропорциональной э. д. с., может ожидаться либо когда пленка создается движением катионов наружу, либо движением анионов внутрь. Работа Плумба, основанная на использовании радиоактивных изотопов, указывает, что рост обусловливается катионами, движущимися наружу. Плумб получил сначала на образце толстый непористый слой из аммонийнотартратной ванны и затем более тонкий слой (очень тонкий для возникновения пор) из сернокислой ванны, содержащей радиоактивные изотопы серы. Образец становился радиоактивным после обработки, но вскоре терял свою активность, когда внешняя часть (только) анодной пленки растворялась в фосфорнохромовокислом растворе, указывая на то, что второй слой образуется с внешней стороны первого слоя. Если сначала получен тонкий (радиоактивный) слой из сернокислотной ванны, а затем толстый слой из тартратной ванны, то растворение внешней части пленки не вызывает серьезного падения радиоактивности. Эти наблюдения показывают, что окись образуется на границе окись—электролит, и можно сделать заключение, что пленка растет при движении ионов алюминия наружу, а не при движении ионов кислорода внутрь. Плумб также показал, что пленка содержит избыток алюминия и что окисные слои, образующиеся в фосфатной ванне, содержат фосфор в качестве существенной составной части. Если предположить, что ион  $\text{P}^{3+}$  замещает алюминий в решетке, то примерный состав пленки может быть следующим: 3,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 96,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [69].

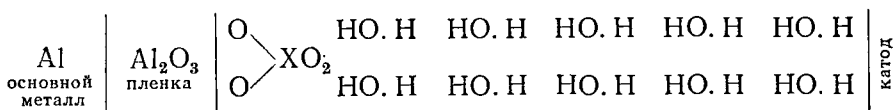
<sup>1</sup> В нейтральном или слабо кислом электролите окисел является стабильной фазой при условии, что имеется очень небольшая концентрация ионов алюминия, в то время как некоторая большая концентрация ионов алюминия способствует нестабильности окисла и осаждению твердой гидроокиси или окиси.

<sup>2</sup> Некоторые авторы дают скорее более низкое значение для алюминия — такое, как  $13,8 \text{ \AA}/\text{в}$ .

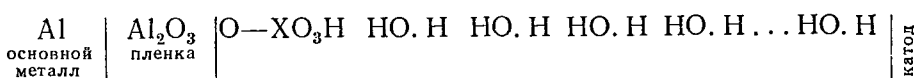
Толщина барьерного слоя будет изменяться от металла к металлу, так как энергия, необходимая для того, чтобы ион перешел из одного стабильного состояния на энергетический уровень другого стабильного состояния, изменяется от одного окисла к другому. Более ранние данные об увеличении толщины на единицу напряжения, появившиеся в литературе, различаются, но полная таблица дана Риссельбергом и его коллегами [70].

Для тантала тщательное исследование дано в работах [71], [72], для ниобия — в работе [73].

Если используются серно-, фосфорно- и шавелевокислые ванны, то общая толщина пленки может сильно превышать значение, рассчитанное на основании вольтажа<sup>1</sup>. Тонкий компактный барьерный слой, который никогда не превышает  $14,5\text{ \AA}$  и может быть и меньше, покрыт внешней пленкой, пронизанной пораами до внешней стороны барьерного слоя, наполненными хорошо проводящим раствором. Падение потенциала в барьерном слое достаточно для того, чтобы принять во внимание его толщину. При обсуждении механизма образования барьерного слоя встречаются затруднения в объяснении того, почему в концентрированной серной кислоте, где ожидаемым анодным продуктом должен быть растворимый сульфат алюминия, возникает твердая окись алюминия. Тот факт, что однажды полученная окисная пленка остается в значительной степени нерастворимой, не является неожиданностью; скорость растворения в кислоте окиси алюминия, особенно чистой, чрезвычайно низка (стр. 296), кроме того, раствор вблизи окисного слоя может быть менее кислым, чем в толще раствора ванны. Трудность, однако, исчезает при рассмотрении двух предполагаемых анодных реакций, упомянутых на стр. 134. Предположим, что кислотой является  $\text{H}_2\text{XO}_4$ , где X может быть Sг или S и что кислота при диссоциации дает ионы  $(\text{XO}_4)^{2-}$  или возможно  $(\text{HXO}_4)^-$  или  $(\text{X}_2\text{O}_7)^{2-}$ . Большая часть тока между алюминием, подвергающимся анодированию, и катодом, передающим ток от внешнего источника, переносится через раствор по протонному механизму, но небольшое количество переносится ионами  $(\text{XO}_4)^{2-}$ , движущимися в обратном направлении (т. е. по направлению к аноду). Если ион  $(\text{XO}_4)^{2-}$  достигает покрытого окислом алюминия, он притягивается к поверхности, вероятно, по крайней мере двумя атомами кислорода



Если атомы  $(\text{HXO}_4)$  преобладают, ситуация будет следующей:



Итак, возможны две анодные реакции: 1) ионы  $\text{Al}^{3+}$  могут переходить в раствор, образуя то, что является на деле раствором солей алюминия. Эти ионы удаляются из внешней части окисной пленки, но этот участок заполняется новыми  $\text{Al}^{3+}$ , движущимися снаружи и обычно из металла;

2) ионы  $(\text{XO}_2)^{2+}$  могут выталкиваться, соединяясь с ближайшими молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , замещая протоны и регенерируя  $\text{H}_2\text{XO}_4$ , смещенные протоны переходят к следующему ряду молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , которые при этом теряют

<sup>1</sup> На металлах, на которых наблюдается заметное растворение окисла, толщина может быть много меньше, чем теоретическое значение. Для анодной пленки на железе восстановительного растворения можно избежать, вследствие высокого потенциала, но медленное непосредственное растворение может быть достаточным для того, чтобы влиять на толщину тогда, когда новое образование материала пленки (обусловленное ионным движением через пленку) компенсируется растворением в кислоте. Равновесное состояние при росте пленки будет зависеть от pH раствора [74].

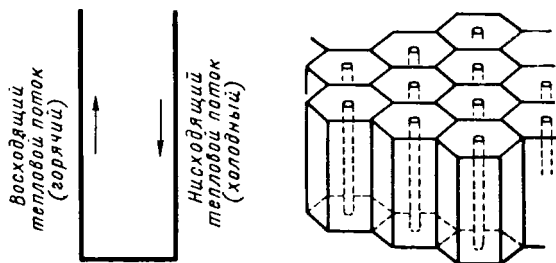
протоны с другой стороны, и этот перенос протонов будет продолжаться вплоть до катодной поверхности. Эта реакция приводит к образованию нового слоя окисла, содержащего ионы кислорода позади ионов  $(\text{HO}_2)^{2+}$ , и вновь появляются ионы  $\text{Al}^{3+}$ , которые будут занимать соответствующее положение между ними.

Итак, между этими альтернативами реакция (1), без сомнения, дает наибольшее снижение свободной энергии и это можно ожидать при условиях, близких к обратимым, т. е. при низких плотностях тока; действительно, имеется область потенциалов, выше которой реакция (1) возможна, а реакция (2) совсем не может протекать с точки зрения энергетических условий. Однако, реакция (1), вероятно, требует большей энергии активации, чем реакция (2), так как она связана с разрывом связи между Al и O, которая, очевидно, более строго является полуторноокисной (возможно, она более высока в случае алюминия, чем железа; корунд тверже чем гематит). В действительности, ионы, вероятно, удаляются из мест, где структура имеет дефект, так что работа, требующаяся для каждого удаления, меньше, чем рассчитанная для разрыва сапфира, но, вероятно, много выше, чем работа, необходимая для разрыва очень прочной связи между  $(\text{HO}_2)^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ .

При высокой плотности тока, когда реакция (1) будет требовать большого количества катионов алюминия в определенном энергетическом состоянии для того, чтобы им выделиться из пленки и перейти в раствор, мы можем ожидать, что реакция (2) будет преобладать, хотя реакция (1) также будет иметь место. Это согласуется с наблюдаемыми фактами. Промежуточным продуктом анодного окисления является твердая окись алюминия, но в серной кислоте найден и сульфат алюминия в избытке — более, чем можно было бы объяснить разрушением окиси алюминия. Становится понятным, что для успешного анодирования ванна должна иметь соответствующий состав. Для протонного механизма необходима вода, но количество свободной воды должно быть минимальным. Свободная вода будет способствовать протеканию реакции (1), которая требует обеспечения каждого иона алюминия, переходящего в раствор, оболочкой из молекул воды. С другой стороны, свободная вода будет тормозить реакцию (2) при условии правильного расположения цепочек из молекул воды на внешней поверхности растущей окисной пленки, конкурируя с ионами  $(\text{HO}_4)^{2-}$ . Ванны, которые содержат большой запас молекул воды, связанных с молекулами кислоты, и лишь небольшую концентрацию свободных молекул воды, могут дать лучшие результаты. Электролиты, благоприятные для анодного окисления, в действительности содержат много меньше свободной воды, чем общее ее количество. В серной кислоте, например, большое количество воды, вероятно, присутствует в виде кислого гидрата, как это следует из кривой точек замерзания, которая имеет максимум при составе, соответствующем  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; таким образом, количество активной воды лежит много ниже общей концентрации воды. Глицерин или гликоль, которые обладают сродством к воде, могут еще более снижать содержание свободной воды, и эти вещества часто добавляются в ванны для анодирования. Фосфорная и хромовая кислоты также обладают сродством к воде, быстро поглощают ее из обычного воздуха, как это делает серная кислота. Случай с щавелевой кислотой менее прост. Твердое вещество имеет состав:  $\text{COOH} \cdot \text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , но есть основание считать, что ~~не~~ молекулы воды не являются кристаллизационной водой; действительно, кристаллическая структура указывает на то, что эти молекулы воды могут ~~присутствовать~~ присутствовать не в виде  $\text{H}_2\text{O}$ , а в виде ионов  $(\text{H}_3\text{O})^+$  [74a].

Таким образом, факты подтверждают идею о том, что образование защитной окисной пленки в кислых ваннах требует наличия свободной воды, но что количество ее должно быть низким. В гл. IX будет показано, как этот принцип помогает объяснить поведение алюминия в спиртах, кислотах и фенолах в отсутствие наложенной э. д. с.

**Механизм образования пористого слоя.** При анодировании алюминия в кислых ваннах, по-видимому, одновременно образуется как окисел, так и растворимая соль, но в первой стадии будет образовываться непрерывная компактная окисная пленка, обладающая примерно постоянной толщиной, так как если толщина в какой-либо точке пленки мгновенно станет меньше, чем в другом месте, ток будет концентрироваться в этом месте и толщина будет восстановлена. Однако, когда мы приближаемся к предельной толщине ( $14,5 \text{ \AA}/\epsilon$ ), рост компактной пленки должен становиться медленным; однако нет ничего такого, что могло бы задержать дальнейшее утолщение пленки при образовании внешнего пористого слоя в результате одновременного возникновения окиси алюминия и сульфата алюминия (фиг. 59, стр. 226). Если предположить, что толщина компактного барьерного слоя много меньше, чем предельная толщина, то становится ясно, что движение ионов алюминия через пленку будет непрерывным, так как раствор является хорошим проводником и большая часть падения э. д. с. будет приходится на барьерный слой. Часть катионов алюминия, движущихся наружу, будет переходить в раствор, образуя то, что в действительности является раствором сульфата алюминия и, таким образом, сохраняя пористую пленку, в то время как другая часть будет образовывать свежий окисел на твердой части пористой пленки, вы-



Фиг. 60. Виды тепловой конвекции в длинных узких и широких ячейках (гексагонального типа).

талкивая наружу уже присутствующее твердое вещество, так что пористая пленка непрерывно и неограниченно растет<sup>1</sup>. Раствор в порах, вероятно, становится менее кислым, чем раствор в толще ванны, но кислотность вообще не будет исчезать. Отношение  $\text{Al}^{3+}/\text{H}^+$  становится стабильным при некотором значении по следующим причинам. Если анодным продуктом являлся только твердый окисел, то значение pH будет постепенно падать, так как 6 ионов  $\text{OH}^-$  расходуется на получение одной молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , если продуктом был только  $\text{Al}^{3+}$ , pH должен возрастать, так как ионы  $\text{H}^+$  будут переносить больше тока, чем  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , что приводит к тому, что область в нижней части пор становится обедненной ионами  $\text{H}^+$ . Некоторое падение pH будет неблагоприятно для образования твердого окисла, а некоторое повышение будет неблагоприятно для образования ионов  $\text{Al}^{3+}$ . Таким образом, устойчивое состояние должно, в конце концов, установиться так, что pH либо повышается, либо падает, и это состояние способствует также стандартизации пористости структуры пленки. Структура внешнего пористого слоя может быть, однако, объяснена: она может быть представлена в виде ряда гексагональных ячеек, каждая из которых имеет в центре пору, заполненную раствором (фиг. 60); свежая окись алюминия осаждается у основания ячейки и постепенно выталкивается наружу; в действительности, однако, кислород движется внутрь, соединяясь с водородом (в воду) вдоль центральных каналов и затем наружу ячейки, соединяясь с алюминием; положение водорода относительно стационарно, так как внутреннее движение водорода (с образованием воды) грубо уравнивается внешним дви-

<sup>1</sup> Этим может быть интерпретирован интересный опыт, описанный Чемпионом. Пористая окисная пленка, присутствующая на анодированном алюминии, была окрашена, и образец был затем подвергнут дальнейшему анодированию; новая бесцветная пленка, появляющаяся над окрашенной пленкой, наводит на мысль, что пористый слой выталкивается наружу новым веществом, образующимся на его основе (Чемпион позднее предложил, однако, некоторую другую интерпретацию [75], [76]).

жением ионов водорода. Эта циркуляция кислорода аналогична циркуляции воды при термоконвекции в емкости, нагреваемой снизу. В высоких узких сосудах горячая вода будет обычно подниматься по одной стороне и опускаться по противоположной, направление циркуляции определяется случайным нарушением геометрии или асимметрии в исходной подаче тепла; однажды установившаяся циркуляция может быть непрерывной даже, если устранена первоначально имевшая место асимметрия. Движение в открытом узком сосуде, нагреваемом равномерно снизу, можно при некоторых обстоятельствах уподобить движению по гексагональным ячейкам книзу по центру и вверх вблизи стенок шестиугольников [77].

То же самое можно ожидать, если кислород циркулирует в процессе роста пленки при анодировании, и это положение не должно меняться несмотря на то, что движущая сила различна, что приводит к разумному объяснению структуры с гексагональной ячейкой. Однако эта точка зрения не нашла еще широкого распространения и следует признать, что радиальное движение кислорода от основания пор наружу до соответствующего положения с тем, чтобы образовать окисел, все еще требует объяснения<sup>1</sup>. Большинство авторов полагают, что сначала образуется окисная пленка, которая затем медленно и локально растворяется кислотой ванны. Хунтер и Фувл объясняют скорость растворения, предполагая, что кислый раствор у основания пор достигает точки кипения и содержит 50%-ную кислоту [79].

**Анодирование других металлов.** Некоторые другие металлы I группы периодической системы также образуют пленки при анодной обработке. Их поведение аналогично поведению алюминия, но имеются расхождения в мнении относительно механизма процесса. По этому вопросу заслуживают изучения следующие работы [80]—[90].

Из упомянутых статей, статьи Чорлсби и Полинга заслуживают особого внимания. Эти авторы использовали несколько порядков ярких интерференционных колец, возникающих на металле при его окислении, для оценки толщины пленок, и ясно показали, что достигаемая окончательно толщина линейно зависит от приложенной э. д. с. Толщина увеличивается до тех пор, пока градиент потенциала не снизится до  $0,06 \text{ в/Å}$ , и вне пределов этого соотношения приходит в стабильное состояние. Любое слабое поле не в состоянии заставить ионы проникнуть через энергетические барьеры, которые, если принять рассуждения Вермиля, не локализованы на границе металл — окись, как это ранее считали, а находятся внутри самой пленки.

**Процесс промышленного анодирования.** До сих пор все еще используется обычный процесс анодного окисления Бенгоу и Стюарта в хромовокислом электролите, который описан в работе [91]; см. также работу [92]. Новый процесс хромовокислого анодирования, предназначенный для получения эластичных пленок, обладающих хорошими защитными свойствами и являющихся хорошей основой для нанесения красителей, описан в работе [93].

Анодирование сплавов алюминия, содержащих медь, которое представляет трудности, обсуждается в статье [94].

В первых рекомендациях Бенгоу и Стюарт требуют, чтобы деталь была более скрупулезно очищена и являлась бы анодом в 3%-ной хромовой кислоте при  $40^\circ \text{C}$ , э. д. с. постепенно повышается до 50 в. Сьютон с сотрудниками предпочитает увеличивать э. д. с. постепенно до 40 в в течение 15 мин., поддерживают это напряжение в течение 35 мин., а затем повышают его до 50 в за 5 мин. и выдерживают изделия при этом напряжении 5 мин. После этого деталь должна быть промыта и высушена. В качестве катода может быть использована сталь. Хромовая кислота не должна содержать сульфата; наличие следов хлорида в ванне или на поверхности металла в виде шлака могут вызывать серьезные неполадки [95].

<sup>1</sup> Исследования, проведенные для выяснения этой точки зрения, описаны в работе [78].

Непроводящие свойства пленки способствуют хорошей «рассеивающей способности» (т. е. способности давать осадок на удаленной от электрода части детали сложной формы), например, вся внутренняя поверхность трубы может быть эффективно покрыта при использовании катода, расположенного снаружи; часть поверхности вблизи конца трубы покрывается вначале пленкой и этим самым изолируется так, что ток автоматически отводится к удаленной части трубы; желтая окраска хромовой кислоты помогает выявить трещины. Процесс в хромовой кислоте дает хорошие результаты для алюминия и его слабо легированных сплавов, но появляются затруднения, когда содержание тяжелых металлов превышает 4—5%. Кроме того, необходимо постепенное повышения напряжения при хромовокислом процессе является недостатком. Сернокислотный процесс проводится при напряжении, которое постоянно и обычно низко (15—30 в), но требует строгого контроля условий. Иногда на переменный ток накладывается постоянный ток. Сернокислотная ванна приобрела особую важность вследствие возможности изменять свойства пленки регулированием концентрации кислоты, плотности тока и времени обработки; ванны обычно содержат гликоль или глицерин [96]. О получении твердых пленок см. литературу [97].

Что касается сопротивления коррозии, то пленки, получаемые в хромовой ванне, вероятно лучше, чем другие; остаток хромата, очевидно, более желателен с точки зрения коррозии, чем остаток серной кислоты, хотя он может приводить к образованию пятен. Однако возражения против сернокислотной ванны в значительной степени исчезают, если покрытие чем-либо пропитывается; при отсутствии обработки пористость пленок, образованных в сернокислотной ванне, превышает пористость пленок, полученных в хромовой или щавелевой кислоте [98].

Процесс в щавелевой кислоте может быть проведен с постоянным или переменным током или при комбинации их; ванна обычно содержит 7—10% щавелевой кислоты, иногда добавляется 0,1% хромовой кислоты. В одном из типов процесса за длительной обработкой постоянным током следует короткая обработка переменным током. Технические подробности различных процессов изложены в удобной форме Маху [99]. Характеристика различных типов процессов дана в работе [100].

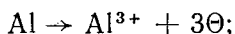
Выбор процесса анодирования зависит от целей, которые пленка должна выполнить. Пленки, полезные для антикоррозионных целей, имеют как тонкий компактный барьерный слой, так и толстый пористый слой, служащий основой для наполнения ланолином или краской. Последний может также приобрести защитные свойства после обработки его паром или горячей водой. Боратные ванны, которые дают только барьерные пленки без внешнего пористого слоя, ценны для некоторых целей, например, в выпрямителях (детекторах) и емкостях, но они не используются для получения пленок защитными свойствами против коррозии. Выпрямляющий эффект обуславливает тот факт, что алюминиевый электрод, покрытый защитной пленкой, обладает свободными электронами в большей степени, когда он является анодом; подобное ценное действие отмечено у титана и циркония.

**Наполнение анодных покрытий.** Когда анодированная или обработанная поверхность алюминия должна быть покрыта лаком или окрашена, поры могут и не играть пагубной роли, и более крупные из них могут даже улучшить адгезию: очевидно, что пористость благоприятна, если поверхность покрывается красителем. Однако, по-видимому, лучше для многих целей заполнять поры и для этого известны многие химические процессы. Растворы ацетатов кобальта и никеля имеют своих приверженцев, но Уайтби установил, что для этих целей силикат натрия вполне пригоден, хотя бихромат лучше. Для многих целей кипящая вода дает прекрасные результаты; найдено, что деминерализованная вода лучше, чем водопроводная, которая содержит растворенные соли [101].

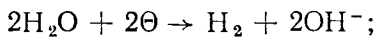
Харт использовал дифракцию электронов при изучении природы вещества, образующегося при действии кипящей воды на алюминий, обработанный механическим полированием, электрополированием или анодированием. Его анодированные образцы включали алюминий, обработанный в ваннах обоих классов. Харт на основании электронографических исследований нашел, что состав вещества соответствует бемиту ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) [102]. В статье Харта образование бемита относится за счет ионов алюминия, движущихся наружу через поры пленки и взаимодействующих с ионами гидроксила, образующимися на внешней поверхности.

Этот процесс может быть представлен тремя реакциями:

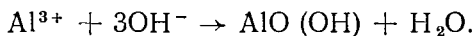
1. Анодное растворение металла под окислом



2. Катодное образование водорода и гидроксила на внешней стороне пленки



3. Осаждение бемита при взаимодействии анодных и катодных продуктов



Этот механизм может быть истинным, когда металл имеет только барьерный слой, но когда, как это имеет место на алюминии, анодированном в серноокислотной ванне, возникает внешний пористый слой, то закрытие этой пленки по-видимому обусловлено гидратацией пористой окиси алюминия. Спунер нашел, что если такую пленку после снятия с металла обработать в чистой кипящей воде, она увеличивается в весе, привес близок к значению, наблюдаемому на образцах металла, имеющих анодную пленку. В обоих случаях привес, очевидно, связан с превращением окиси алюминия в бемит, так как электронография дает отчетливое указание на образование последнего; перед «защитной» обработкой в кипящей воде пленки (которые обрабатываются либо непосредственно на металле, либо их предварительно снимают с металла) не дают электронографических колец [103].

Брэдшау и Кларк наблюдали, что трещины в анодной пленке сужаются при обработке в горячей воде, при этом проявляется сильное защитное действие [104].

**Химические процессы.** Процессы, предназначенные для получения защитной пленки на алюминий без наложения внешней э. д. с., конечно, благоприятны с точки зрения экономии и удобства. Многие такие процессы разработаны и хотя, по крайней мере, наиболее старые из них уступают анодированию, они все еще широко используются и часто с успехом. Процесс MBV, разработанный в Германии, вероятно, хорошо известен; детали погружаются в кипящий раствор, содержащий карбонат (5%) и хромат натрия (1,5%) на 3—5 мин. или на 30 мин. при 30—40° С в аналогичную смесь, содержащую гидроокись натрия [105].

Процесс Алрок включает погружение в горячий раствор карбоната натрия и бихромата калия на 10—20 мин. после обработки в бихромате калия. В процессе Алодин (иначе называемом алодизированием или алохромированием) используется раствор, содержащий хромовую или фосфорную кислоты наряду с фтористыми ускорителями; значение pH должно контролироваться. Метод имеет то преимущество, что он быстр и прост в обращении. Пленка, состоящая из аморфных фосфатов и хроматов, обладает сильными адгезионными свойствами; металл может резко изгибаться без нарушения целостности пленки и без особого нарушения ее защитных свойств. Для получения подобных пленок достаточно погружения на 2 мин. в ванну или обрызгивание электролитом в течение 30 сек. За этим должна следовать тщательная промывка в воде, а также промывка в подкисленном растворе, если

пленка используется как основа под окрашивание, но если окрашивание не предусмотрено, то этой промывкой можно пренебречь, а деталь быстро высушить. Толщина покрытия должна составлять 0,6—3,2 м. Поллак считает, что этот процесс, более дешевый, чем анодирование, но одинаково надежен. Этот, а также другие процессы, которые не связаны с применением внешнего источника тока, широко используются в авиационной и моторостроительной промышленности [106]. Существуют различные модификации процесса. Один из них дает покрытие, состоящее из аморфных фосфатов алюминия и хрома, в то время как другие дают покрытия, содержащие окислы и хроматы; оба процесса обеспечивают значительное сопротивление коррозии, даже при отсутствии окраски, но Штокбауэр установил, что второй тип пленки лучше. В обоих случаях обеспечивается хорошее сцепление с краской, но часто для последнего используется пленка из кристаллического фосфата цинка, подобная той, которая получается при фосфатировании стали. Детальное описание процессов дается в работе [107].

Химические процессы, применяемые для получения защитных пленок без применения внешней э. д. с., используются и для других металлов и описаны в других местах этой книги; они значительно повышают устойчивость против коррозии в случае магния (стр. 538), цинка (стр. 536), кадмия (стр. 592) и олова (стр. 587).

### ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЕ

**Различные методы полирования.** Другим важным применением анодного процесса является электрополирование, введенное Жаке. Обычный метод механического полирования делает грубые поверхности гладкими и блестящими благодаря тому, что металл заставляют течь и заполнять или покрывать углубление. Вся поверхность оказывается покрытой слоем полированного материала, известного под названием слоя Бейльби, который обычно является смесью металла, окиси и часто частичек полирующего материала. Цвет механически полированной поверхности изменяется в зависимости от полирующего состава (которым может быть тонкая окись  $\text{Fe}^{3+}$ , окись хрома или окись алюминия), в то время как вид поверхности зависит от техники полирования, особенно, когда операции проводятся руками. В противоположность этому электрополирование зависит от растворения выпуклых частей поверхности при скорости, большей скорости растворения углублений, так что поверхность становится более ровной, не сопровождаясь образованием слоя Бейльби. Результаты гораздо более воспроизводимы и субъективный фактор в значительной степени устраняется. Измерения отражательной способности показывают, что электрополированные образцы очень чистого алюминия дают одинаковые значения, в то время как механически полированные образцы дают значения, которые меняются для различных частей одного и того же образца и тем более для различных образцов [108], [109]. Когда шероховатая поверхность подвергается анодному воздействию при условиях, благоприятствующих коррозии (в противоположность пассивности), то плотность тока будет самой большой на выступах, так что последние будут подвергаться травлению сильнее, чем углубление, в результате чего поверхность до некоторой степени становится более гладкой. Это происходит почти в любой ванне и несвойственно лишь растворам, рекомендованным Жаке и др. для процессов полирования. Более того, даже в ванне, выбранной для полирования, отношение плотности тока на выпуклых местах и во впадинах не изменяется значительно, когда мы переходим от условий, неудовлетворительных для полирования, к условиям, когда наблюдается хороший полирующий эффект; это положение установлено Эдвардсом при исследовании поведения специальных медных пластинок, используемых при изготовлении грампластинок [110]. Выступы и углубления на таких поверхностях, конечно, больше аналогичных нарушений,



служащих препятствием для отражения света от ровной, но не блестящей поверхности. В то время как почти все электролиты способны приводить к анодному выравниванию поверхности, только некоторые из них могут служить для анодного полирования и даже эти последние являются эффективными только при определенных условиях (потенциал и плотность тока).

Хор и Моват предположили, что истинное полирование происходит только тогда, когда на анодной поверхности имеется компактная твердая пленка. Значительным подтверждением этой точки зрения явились исследования Хора и Фартинга. Они нашли, что когда ртуть приводится в соприкосновение с медным образцом, который подвергается анодному воздействию в растворе фосфорной кислоты, то его поверхность «увлажняется» при травлении, но освобождается от влаги при полировании, условия, которые, по-видимому, достаточно устойчивы, чтобы существовала неметаллическая пленка. Эта точка зрения, однако, не является универсальной. Роуланд электрополировал палладий в расплавах NaCl или KCl, свободных от кислорода, где, как он утверждает, пленка должна отсутствовать. Другие авторы полагают, что пленка, возникающая при электрополировании, является не твердой, а жидкой — возможно вязким слоем. Различные точки зрения представлены в оригинальных статьях [111], см. ниже также работы Эдвардса и Лоркинга (стр. 236).

По мнению автора настоящей книги, Хор и его сотрудники, вероятно, правы, допуская, что электрополированию способствует твердая пленка. Возможно, что процесс имеет общее с явлением, установленным в работе Миле по восстановительному растворению окисных пленок, полученных на железе при его нагреве (стр. 59); металлическая поверхность, после того как пленка удалена, остается более ровной, чем исходная поверхность перед окрашиванием. Такое же сглаживание после окисления и удаления пленки отмечено другими исследователями в Кембридже; было найдено, что если исходить из шлифованной поверхности можно попеременным окислением и удалением пленки восстановительным растворением за несколько раз получить блестящую поверхность, напоминающую хотя и несколько худшую поверхность, полученную в опробированной ванне для электрополирования (метод был изучен Деви с точки зрения обоснования его как метода обработки поверхности образца перед окислением, но в конце концов было найдено, что более предпочтительным является восстановление водорода). Не приходится сомневаться, что здесь принципы те же самые, что и при анодном полировании в условиях, которые приводят к образованию пленки на аноде.

Легко видеть, почему поверхность, разделяющая металл от окисла, становится более гладкой по мере утолщения окисной пленки. Рассмотрим субмикроскопическую круговую площадку на плоской части металлической поверхности и предположим, что пленка становится толще за счет катионов металлов, движущихся наружу под действием градиента потенциала, т. е. под прямым углом к поверхности. Область, доступная для их движения от плоской поверхности, будет цилиндром. Если теперь площадка находится на выпуклой части поверхности, то этой областью будет конус, поперечное сечение этих возможных путей увеличивается по мере того, как мы продвигаемся наружу; если, однако, эта поверхность находится во впадине (т. е. в вогнутой части), она будет конусом с поперечным сечением, уменьшающимся по мере того, как мы продвигаемся наружу. Ясно, что при постоянной э. д. с. будет гораздо более быстрое движение от выпуклых мест, чем от вогнутых, и мы будем получать сглаживание по субмикроскопической шкале, т. е. поверхность будет приобретать блеск, следовательно подвергаться полированию.

Это объясняет процесс получения блестящей поверхности при попеременном окислении и снятии пленки. Такое же полирование будет наблюдаться

на аноде, покрытом твердой пленкой в предположении, что удельное сопротивление твердого вещества окисной пленки велико по сравнению с удельным сопротивлением раствора ванны, так что обе поверхности пленки могут быть рассмотрены как эквипотенциальные поверхности; при этих условиях движение должно быть направлено под прямым углом к такой поверхности. Это может также произойти с жидким слоем, обладающим свойствами квазитвердого тела и удельным сопротивлением, высоким по сравнению с сопротивлением внутри жидкости. Становится ясно, что почти любая жидкость и любые электрические условия будут достаточны для сглаживания по макрошкале, но только некоторые растворы могут устранять субмикроскопические дефекты и обеспечивать истинный блеск, но даже с этими растворами можно работать только при электрических условиях, пригодных для получения твердого или квазитвердого слоя<sup>1</sup> [112].

Идея вязкого слоя как необходимого фактора при полировании могла возникнуть из факта, что некоторые смеси, использованные в ваннах для полирования, обладают высокой вязкостью. Однако, это не всегда так.

Хорошие результаты при полировании были получены в Кэмбридже в электролите, содержащем безводный хлорид алюминия (10 г) и безводный хлорид цинка (45 г), растворенные в этиловом спирте (144 мл), содержащем воду (32 мл) и н-бутиловый спирт (16 мл), — смесь, которая не является вязкой. Существование такого электролита не соответствует когда-то распространенной идее о том, что полирование не может быть проведено в присутствии хлоридов. Хотя для многих целей эффективность полирования неодинакова в ваннах на основе хлорной кислоты или ангидрида, все же хлорная ванна, предложенная в Кэмбридже, была использована во Франции Лакомбом для полирования нержавеющей стали (стр. 568), в австралийской лаборатории для полирования цинка и недавно в Бирмингеме при исследовании динамики скольжения двойников [113], теория которого основана на вязкости. Лоркинг, изучая процесс электрополировки меди в фосфорной кислоте, предположил, что цепи молекул располагаются способом, подобным конденсированным молекулам полифосфата. Плотность упаковки предполагается наибольшей на вогнутых частях поверхности, что объясняет предположительное удаление выпуклых частей. Такое расположение эквивалентно полутвердой пленке. Эта идея заслуживает серьезного рассмотрения [114]. Эдвардс (стр. 234) предположил акцепторную теорию — теория Хора и Мовата может быть рассмотрена как особый случай акцепторной теории. При объяснении полирования меди в фосфорной кислоте Эдвардс считал, что скорость растворения меди определяется исключительно скоростью, при которой определенные «акцепторы» достигают поверхности (при диффузии и конвекции, но не при электрической миграции), они представляют собой «фосфатные ионы особого рода». Они будут достигать поверхности много быстрее в случае выпуклостей, где градиент концентраций более высок, чем и объясняется удаление их.

Значение градиентов концентраций подчеркнуто Элмором, который, однако, полагал контролирующим фактором градиент концентраций ионов металлов, движущихся наружу, а не градиент концентраций «акцепторов» внутри [115].

<sup>1</sup> Менее ясны объяснения, основанные на аргументе, что на поверхности, покрытой пленкой, удаление металла обусловлено беспорядочным движением вакансий в пленке и не зависит от кристаллической структуры металла, так что кристаллографическое травление (которое может вызывать микрошероховатости) может быть избегнуто. Маловероятно, чтобы движение вакансий было бы равномерным вблизи шероховатой поверхности, так как градиент потенциала не является равномерным; идея, что окисление не зависит от ориентации кристаллов металла, с трудом согласуется с наблюдениями, что различные зерна образца обнаруживают различную окраску. По этому вопросу Хор добавляет: «Я думаю, оба эффекта могут быть важны. Твердая пленка с высоким сопротивлением (высокая энергия катионного барьера для движения через пленку) может помогать случайному движению катиона от металла к пленке».

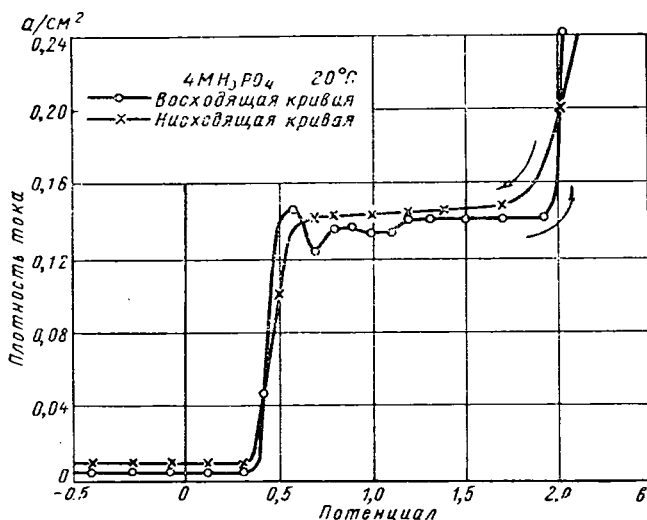
Некоторые теории электрополирования основаны на изучении кривых зависимости потенциала и плотности тока в растворах, применяемых для полировки. Ряд авторов получил такие кривые, но эти кривые не вполне совпадают по форме. Читатели могут сравнить результаты [116].

Хиклинг и Хиггинс использовали потенциостат, который дал им возможность точно определить плотность тока, соответствующую каждому значению потенциала, и получить кривые, представленные на фиг. 61 для меди в фосфорной кислоте. Малый пик с левой стороны плато имеется на кривой при увеличении потенциала. Кривая может быть сравнена с кривой, полученной для железа в серной кислоте Оливером (фиг. 57, стр. 217), — система, в которой имеет место пассивация, а не полирование. Основное различие состоит в том, что на плато

кривых Хиклинга, где ток не зависит от потенциала, ток течет сильнее, чем на плоской части (область 4) кривых Оливера. На кривых Хиклинга плато соответствует условиям полирования<sup>1</sup>. Сила тока на плато становится ниже, если фосфорная кислота содержит фосфат меди; действительно, сила тока полирования может быть чрезвычайно мала, если ванна насыщена фосфатом меди; при других концентрациях фосфата меди, однако, ток увеличивается, если раствор перемешивается. Все эти факторы подтверждают идею о том, что анод, который в левой части возрастающей кривой свободен от пленки и свободно растворяется, покрыт пленкой фосфата в области плато; при этом проходящий ток будет затем сам по себе регулироваться до значения, не зависящего от потенциала, который точно соответствует выполнению количества фосфата меди, потерянного при переходе в раствор (это количество увеличивается при перемешивании и уменьшается при наличии фосфата меди в кислоте). Таким путем можно объяснить наблюдаемое явление. Хиклинг считает, что нет принципиальных различий между полированием и пассивностью. Если вещество пленки достаточно растворимо, мы имеем полирование, если оно умеренно растворимо, мы приходим к пассивности.

При обсуждении статей Хиклинга и Хиггинса Хор сослался на точку зрения, предложенную много лет назад Верноном и Строудом. Приобретение поверхностного блеска и сглаживание поверхностей он связывает с двумя различными эффектами; если, как часто происходит, оба эффекта совпадают то происходит полирование [117].

**Составы ванн для электрополирования.** Электролиты, используемые для полирования, могут быть различных типов; некоторые из них чрезвычайно просты, подобно раствору 25% КОН, используемому при полировании цинка



Фиг. 61. Поляризационные кривые для медного анода в 4М фосфорной кислоте (А. Хиклинг, И. К. Хиггинс).

<sup>1</sup> В фосфорнокислой ванне, но не в цианистой, полирование происходит также на правой возрастающей части кривой, где выделяется кислород.

по Вернону и Строуду. Другие подобны составам ванн для осаждения, такие, как растворы цианида, используемые для полирования серебра и кадмия [118]; свинец полируется в кислой ацетатной ванне [119]. Некоторые относительно дешевые ванны для стали, основанные на азотной кислоте, предложены в работе [120].

Два типа ванн, основанные на фосфорной и хлорной кислотах, соответственно, заслуживают особого внимания, будучи пригодными для полирования широкого круга материалов.

**Фосфорнокислые ванны** используются в основном для полирования меди (обычно 50/50 в объемных %), а также для ее сплавов; Перриман при полировании оловянистой бронзы добавляет серную кислоту. Лоркинг рекомендует аналогичные ванны для хрома и его сплавов [121]. Смесь фосфорной кислоты (37%), воды (7%) и глицерина (50%) — последний, вероятно, для увеличения вязкости — предложена Эвансом и Ллойдом для нержавеющей стали, никеля и серебра [122].

Другая ванна для нержавеющей стали [123] содержит фосфорную кислоту (22%), серную кислоту (55%), воду (23%) и анилин (~2%); русская ванна [124] содержит фосфорную кислоту, серную кислоту, глицерин, хромовую кислоту и воду, Жаке [125] рекомендует цинк и магний полировать в спиртовом растворе фосфорной кислоты, Херенгель и Синтини [126] предлагают ванну с фосфорной (15%) и серной кислотой (70%) и водой (15%) для сплавов алюминия. Следует обратить внимание на следующие статьи [127].

**Хлорнокислотные ванны.** Первоначально ванна, предложенная Жаке, содержала уксусный ангидрид; в соответствии с инструкциями, данными в его книге, ванна готовится при смешении 215 мл хлорной кислоты с удельным весом 1,479 при 20° С с 785 мл чистого ангидрида уксусной кислоты (98%). Кислота с удельным весом 1,479 может быть приготовлена добавлением 114 мл дистиллированной воды к 445 мл продажной концентрированной кислоты с удельным весом 1,61 (55° Be). Смешение должно производиться осторожным добавлением ангидрида уксусной кислоты небольшими порциями в кислоту, которая охлаждается водой. Во избежание перегрева Жаке рекомендует аппарат, предложенный Гудайером. Подробно этот вопрос разбирается в книге [128]. Жаке рекомендует подобные смеси для полирования многих металлов, включая сталь, олово и титан.

Использование такой ванны с ангидридом уксусной кислоты приводит к серьезным взрывам, вероятно, в результате нарушения инструкций. Позднее Жаке ввел безопасную ванну, которая содержала только 50 мл 60—65% хлорной кислоты (удельный вес 1,59—1,61) наряду с 1000 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (а не ангидрид); в противоположность старым ваннам в этой ванне практически не выделяется никакого тепла при смешении составных частей.

Жаке установил, что в ванне наблюдается хорошее электрополирование при анодной плотности тока 12  $\text{а/дм}^2$  или даже 30  $\text{а/дм}^2$ . Требуемая э. д. с. составляет 30—50 в и практически процесс полирования регулируется напряжением. Метод распространяется на сталь, но он также пригоден для полирования хрома [129].

Первоначально ванна с ангидридом уксусной кислоты, вероятно, давала лучшие результаты для сплавов алюминия. Внимание требуется не только при смешивании, которое ведет к большому выделению тепла, но также при удалении использованного раствора. В процессе эксплуатации ванны внимание должно быть обращено на то, чтобы был отключен ток, когда в ванну вводится или вынимается подлежащая полированию деталь, так чтобы избежать искры, кроме того, следует избегать использования определенных пластиков в аппаратуре. Тройная диаграмма, построенная Жаке, показывает, какие смеси хлорной кислоты, ангидрида уксусной кислоты и воды взрывоопасны, и какие просто воспламеняются; рекомендованные смеси лежат вне

области взрыва, но, очевидно, строго должны соблюдаться пропорции. Диаграмма опубликована в статье Жаке (см. выше), а также в его полном обзоре по методам электрохимического и химического полирования [130]. Ванна, содержащая спирт с небольшим количеством хлорной кислоты (которая выделяет относительно небольшое количество тепла при смешивании), рекомендуется как почти полностью безопасная [131].

**Использование электрополирования в научно-исследовательских работах.** Электрополирование дает возможность получать при изготовлении образцов, предназначенных для микроскопических исследований, гладкую поверхность, свободную от какого-либо слоя Бейльби и наклепанного слоя. После травления структурные особенности выделяются с необычайной четкостью; сведения могут быть получены только при использовании электрополированного образца и никаким иным путем [132]. Одно время думали, что электрополированная поверхность алюминия свободна от всяких пленок; необычно низкое (отрицательное) значение потенциала, полученное на таких поверхностях, интерпретировалось именно таким образом. Вероятно, однако, что пленка существует и на свежей электрополированной поверхности и увеличивается в толщине при выдержке на воздухе; действительно, теория электрополирования Хора требует наличия пленки. В случае меди, полированной в фосфорной кислоте, без сомнения имеются в пленке загрязнения, содержащие фосфор, так как последний был обнаружен в исследованиях Симпсона и Хакермана с радиоактивными изотопами. Жаке установил, что загрязнения на меди и цинке, полированных в фосфорной кислоте, могут быть определены аналитически, и предположил, что толщина пленки должна лежать в интервале 30—120 Å, что находится в хорошем согласии с определением Резера, основанном на электронной дифракции, который наблюдал, что пленка была достаточно толстой, чтобы скрыть находящийся под ней металл. Аллен, который обнаружил загрязнения, вероятно, основной фосфат меди, нежелательной для его работ по окислению, удалил его промыванием в 10%-ной фосфорной кислоте [133].

**Использование электрополирования в промышленности.** Высказывается много мнений по поводу того, насколько электрополирование может заменить механическое полирование в промышленных процессах. Результаты, полученные при электрополировании, иногда менее приятны на глаз, чем результаты механического полирования, так как электрополирование не всегда полностью устраняет дефекты поверхности, а иногда имеет тенденцию вскрывать эти дефекты; последнее может дать ценное предупреждение в случаях, когда такие дефекты могут явиться причиной поломки изделий во время работы, но это является недостатком при производстве дешевых предметов из материала плохого качества. Без сомнения, при тщательном выборе листов стали или бронзы блестящая поверхность может быть достигнута без какой-либо механической обработки. Однако, это не всегда будет экономично. Различные аспекты этого вопроса изложены в статьях [134].

На сегодня электрополирование применяется широко для нержавеющей сталей — особенно в случае небольших деталей. Для этого материала механическое полирование относительно дорого, и электролитический метод имеет экономическое преимущество. Для алюминия электрополирование, а также полирование химическим путем используется все шире и шире, особенно на сверхчистом металле. [135]. Лакомб ссылается на «фактический отказ от механической полировки во Франции в пользу химического или электролитического метода повсюду, где желательно получить конечную блестящую поверхность, т. е. пленку, которая не меняет отражательную способность находящегося под ними металла» [136].

Электрополирование иногда уменьшает сопротивление усталости несмотря на очевидное преимущество, связанное с устранением шероховатости, которое может проявляться как концентратор напряжений. Это имеет важное

значение в авиационной промышленности; вопрос о восстановлении сопротивления усталости последующей термообработкой рассматривается в статье [137].

Современные достижения в области анодирования и электрополирования и автомобильной промышленности описаны в статье [138], щелочная электрополировка и анодирование алюминия описаны в статьях [139], блестящее анодирование в ваннах, содержащих бифторид аммония и азотную кислоту, обсуждается в статье [140].

**Блестящее полирование до анодирования.** Имеется много случаев, когда от поверхности требуется высокая отражательная способность наряду с сопротивлением износу. В этом отношении отражательная способность алюминия может служить примером; пленка, полученная при анодировании в хромовокислой ванне, слишком непрозрачна (то же самое относится и к пленкам, полученным в щавелевой и серной кислотах) и уменьшает отражательную способность при использовании бисульфата натрия, однако, отражательная способность не только не уменьшается, но даже может быть увеличена. В процессе Бритол, описанном Пулленом, детали обрабатываются в растворе, содержащем карбонат и трифосфат натрия без тока до тех пор, пока не растворится природная окисная пленка в щелочи; удобно присоединять детали к аноду во время первой стадии (без тока), которая должна длиться не более  $\sim 20$  сек. После того как произошло грубое травление, включается ток  $\sim 10$  в; травление вскоре прекращается и через  $\sim 5$  мин. отражательная способность становится лучше, чем у исходной прокатанной поверхности; деталь затем промывается и переносится в бисульфатную ванну, где анодируется при  $\sim 10$  в и  $35^\circ\text{C}$ . Детальное описание процесса дано в статьях [141].

На сегодня ведется оживленная дискуссия по поводу того, заменит ли блестящее анодирование столь распространенную защиту никелем и хромом в автомобильной промышленности и в быту. Сверхчистый алюминий, блестящий и анодированный, обладает отражающей способностью, лучшей, чем никельхромовое покрытие и лишь незначительно худшей, чем лакированное серебряное покрытие; зеркальная отражательная способность — наилучшая у лакированного серебра, но худшая у хромового покрытия. Интересное обсуждение достоинств и недостатков двух конкурирующих методов покрытий дано в журнале [142].

**Химическое полирование.** Процесс, который дает результаты, свойственные электрополировке, без приложения внешней э. д. с., имеет очевидно, преимущество. Для некоторых материалов, такие методы пригодны. Варианты процессов химического полирования алюминия сопоставляются в статье [143].

Наиболее интересные данные достигнуты в процессе сглаживания Маршалла для стали, основанном на погружении в ванну, содержащей щавелевую и серную кислоты и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ванна может быть использована для получения достаточно гладкой поверхности на стальных деталях, которые становятся шероховатыми в результате ржавления и последующего удаления ржавчины. Хаммонд, отметивший, что стоимость полирования значительна для получения декоративной полировки на стали, установил, что этот процесс делает поверхность пригодной для последующего нанесения покрытий из некоторых (но не всех) ванн [144].

В этом процессе на металле остается пленка толщиной в  $60 \text{ \AA}$ . Вероятно, пленка образуется в результате анодной реакции, подобно тому как это имеет место при электрополировке с применением внешней э. д. с., но в этом случае процесс сопровождается локальной катодной реакцией восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воду. Механизм утолщения пленки исследован Хиклингом и его сотрудниками [145]. Для металлографических целей химическое блестящее полирование дает такие же результаты, а возможно и лучшие, чем

анодное полирование. Ванна, предложенная в Америке под шифром R5, обычно используемая для промышленных целей, дает возможность выявить субмикроскопическую структуру зерен, которая нелегко выявляется другими методами; ванна содержит фосфорную кислоту (73—83%), азотную (2—5%) и воду (14—33%) при  $\sim 85^\circ\text{C}$  и используется в металлургических лабораториях [146]. Обзор по химическому и электролитическому процессу травления для цветных металлов дается в статьях [147].

### Прочие ссылки

Авторитетную информацию по вопросу электрополировки можно получить в работе Жаке [148]; анодирование и химическое окисление даны в работе [149], пассивность металлов и анодный процесс — в работах [150], из которых работа Уейла, Веттера и Франка относится к общим вопросам механизма анодной пассивации, Буше описывает новый метод анодной поляризации, Кабанов — метод, основанный на измерении электросопротивления при высоких частотах, Бурштейн обсуждает влияние небольших количеств (следов) кислорода на свойства металла электрода. Из статей, посвященных рассмотрению свойств различных металлов, следует отметить статьи Неймана (хром), Черлона, Дармуа и Прайнера (алюминий), Рюдигера и Фишера (титан), Пражака и Кариуса (нержавеющая сталь), Швабе, Пионтелли и сотрудников, Окамото и сотрудников (никель), Фейткнехта (свинец), Бартлетта (медь). Колотыркин включил в свои исследования хром и нержавеющую сталь. Структура пассивной пленки описана в статье Хабера, статья Эпельбойна представляет интерес с точки зрения изложения теории электрополирования. Статья Хора [151] посвящена исследованию анодных процессов.

Из опубликованных статей [152] следует отметить статью Веттера и сотрудников, а также работу по анодным процессам [153].

Данные, касающиеся свойств алюминия, помещены в литературе [154], образование пленок из циркония дается в работе [155].

Примечание. Дополнение, помещенное на стр. 903, находится в соответствии с данными гл. V, поясняющими, почему наложенный анодный ток вызывает пассивность только в определенных растворах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays-bas 1921, 40, 30.
2. K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 1955, 59, 67.
3. W. J. Müller «Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung». 1934 (Verlag Chemie); Trans. Faraday Soc., 1931, 27, 737.
4. W. J. Müller, K. Konopicky, O. Löwy, L. Holleck, W. Machu, H. K. Cameron, O. Hering, H. Freisler, E. Plettinger, J. Z. Briggs, E. Löw, E. Nachtigall, Z. phys. Chem., (A) 1932, 161, 147; 411; 1933, 166, 357; Korros. Metallsch., 1932, 8, 253; 1935, 11, 25; 1936, 12, 132; 1937, 13, 144; 1938, 14, 49, 63, 77, 198; Z. Elektrochem., 1928, 34, 571, 840, 850; 1929, 35, 93, 656; 1930, 36, 679; 1932, 38, 850; 1933, 39, 872, 880; 1934, 40, 119, 570, 578; 1935, 41, 83, 641; 1936, 42, 166, 366; 1937, 43, 407, 561. Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 1291; Ber. deutsch. chem. Ges., 1935, 68, 989; Koll. Z. 1939, 86, 150; Mh. chem., 1927, 48, 61, 293, 559; 1928, 49, 47; 1928, 50, 861; 1929, 51, 1025; 1929, 52, 221, 289, 409, 425, 442, 463, 474; 1930, 56, 191; 1932, 59, 73; 1932, 60, 359; 1933, 62, 220; 1933, 63, 347; 1936, 68, 431; 1936, 69, 1, 437; 1937, 70, 113.
5. W. J. Shutt, A. Walton, Trans. Faraday Soc., 1934, 30, 914; R. H. Roberts, W. J. Shutt, *ibid.*, 1938, 34, 1455.
6. U. R. Evans, Nature, 1930, 126, 130.
7. U. R. Evans, J. Stockdale, J. chem. Soc., 1929, p. 2651; W. H. J. Vernon, E. A. Calnan, C. J. B. Clews, T. J. Nurse, Proc. roy. Soc. (A), 1953, 216, 375.
8. U. R. Evans, J. chem. Soc., 1930, p. 478, p. 480.
9. M. J. Pryor, U. R. Evans, J. Chem. Soc., 1949, p. 3330; 1950, pp. 1259, 1266, 1274.
10. M. Pourbaix, Cebelcor, Rapport Technique No. 20, 1954, p. 3; Corrosion VIII (1954—1955) p. 9, 12 (Verlag Chemie).

11. J. H. Bartlett, *Trans. electrochem. Soc.*, 1945, 87, 521; J. H. Bartlett, L. Stephenson, *J. electrochem. Soc.*, 1952, 99, 504; U. F. Franck, Thesis, Göttingen 1954; R. Oliver, Thesis, Leyden, 1955.
12. R. Oliver, *Int. Comm. electrochem. Thermodynamics and Kinetics*, 1955, 6th Meeting; U. F. Frank, *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 649.
13. F. Flade, *Z. phys. Chem.*, 1911, 76, 513.
14. K. E. Heusler, K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer, *Z. phys. chem. (Bonhoeffer Gedenkbund)* 1958, 15, 149; H. Göhr, E. Lange, *Z. Elektrochem.* 1957, 61, 1291; H. H. Uhlig, P. F. King, *J. electrochem.*, 1959, 106, 1.
15. K. J. Vetter, *Z. Elektrochem.*, 1955, 59, 67.
16. K. J. Vetter, «Passivierende Filme und Deckschichten» 1955—1956, p. 72 (Editors, H. Fischer, K. Hauffe, W. Wiederholt; publisher, Springer).
17. E. S. Hedges, J. E. Myers, *J. chem. Soc.* 1925, pp. 445, 1013. E. S. Hedges, *ibid.*, 1926, pp. 1533, 2580, 2878; 1927, p. 2710; 1928, p. 969; 1929, p. 1028; U. F. Frank, Dissertation, Göttingen, 1954.
18. K. F. Bonhoeffer, *Corrosion*, 1955, 11, 304t.
19. M. Pražak, V. Činál, *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 739.
20. U. F. Frank, *Z. Naturforschung*, 1949, 4A, 378.
21. R. Landsberg, H. Bartelt, G. Just, *Z. Elektrochem.*, 1957, 61, 1162; *Z. phys. Chem.*, 1958, 209, 124.
22. R. Oliver, *Priv. Comm.*, Jan., 1956.
23. A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 1945, 41, 333; 1946, 42, 518; 1947, 43, 762 (with J. E. Srice); 1948, 44, 262 (with D. Taylor); *J. phys. Chem.*, 1953, 57, 203 (with S. E. J. El Wakked).
24. G. W. D. Briggs, W. F. K. Wynne-Jones, *J. chem. Soc.*, 1956, p. 2966.
25. W. Feitknecht, *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 795.
26. K. Huber, *J. electrochem. Soc.*, 1953, 100, 376, 379.
27. R. Landsberg, *Z. phys. Chem.*, 1957, 206, 291.
28. L. Tronstad, *Z. phys. Chem.*, (A) 1932, 158, 369; *Trans. Faraday Soc.*, 1933, 29, 502.
29. S. Brenner, *Jernkontorets Annaler* 1935, p. 281; *Int. Tin. Dev. Council Tech. pub. D2* (1935); *Korros. Metallsch.*, 1936, 12, 46; N. A. Nielsen, T. N. Rhodin, *Z. Elektrochem.*, 1958, 62, 707.
30. P. J. Anderson, M. E. Hocking (miss), *J. appl. Chem.*, 1958, 8, 352.
31. E. Deltombe, N. de Zoubov, M. Pourbaix, Cebelcor, *Rapport Technique*, No. 35, 1956.
32. S. E. S. El Wakkad, A. Hickling, *J. phys. Chem.*, 1953, 57, 203.
33. W. Feitknecht, A. Gaumann, *J. Chim. phys.*, 1952, 49, C135; H. R. Thirsk, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1952—1953, 29, 260; J. Burbank, A. C. Simon, *J. electrochem. Soc.*, 1953, 100, 11; 1956, 103, 87; 1957, 104, 693; 1959, 106, 369; J. J. Lander, *ibid.* 1951, 98, 213, 220; 1956, 103, 1.
34. G. W. D. Briggs, W. F. K. Wynne-Jones, *J. chem. Soc.* 1956, p. 2966.
35. P. Jones, H. R. Thirsk, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, 52, 1003.
36. D. R. Turner, *J. electrochem. Soc.*, 1951, 98, 434.
37. T. P. Hoar, *ibid.* 1952, 99, 275.
38. R. Landsberg, M. Hollnagel, *ibid.* 1954, 58, 680.
39. J. H. Bartlett, L. Stephenson, R. S. Cooper, *ibid.* 1954, 101, 571; 1958, 105, 109.
40. T. P. Dirkse, *ibid.* 1955, 102, 497.
41. K. Huber, *ibid.* 1953, 100, 376.
42. P. E. Lake, E. J. Casey, *ibid.* 1958, 105, 52.
43. N. Hackerman, C. D. Hall, *ibid.* 1954, 101, 321.
44. D. S. McKinney, J. C. Warner, *ibid.* 1950, 97, 86C.
45. D. R. Turner, *ibid.* 1956, 103, 252.
46. A. L. Ferguson, D. R. Turner, *ibid.* 1954, 101, 382.
47. H. Göhr, E. Lange, *Z. phys. Chem.*, 1958, 17, 100.
48. H. Lal, H. R. Thirsk, W. F. K. Wynn-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, 47, 999.
49. P. Jones, H. R. Thirsk, *ibid.* 1954, 50, 732.
50. J. S. Halliday, *ibid.* 1954, 50, 171.
51. H. Lal, H. R. Thirsk, *J. chem. Soc.*, 1953, p. 2638.
52. R. Landsberg, M. Hollnagel, *Z. Elektrochem.*, 1946, 60, 1098.
53. M. L. Levin, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, 935.
54. G. R. Hoey, M. Cohen, *J. electrochem. Soc.*, 1958, 105, 245.
55. T. L. Boswell, *ibid.* 1958, 105, 239.
56. S. E. S. El Wakkad, S. H. Emara, *J. chem. Soc.*, 1952, pp. 461.
57. S. E. S. El Wakkad, A. M. Shams El Din, H. Kotb, *J. electrochem. Soc.*, 1958, 105, 47.
58. A. Rius, J. Llopis, I. M. Tordesillas, M. Serra, F. Colom, *Anales real Soc. espan. fis. y quim* 1952, 48B, 23, 35, 719, 861; 1955, 51B, 11, 21, 379.



58. W. J. Müller, W. Machu, *Mh. Chem.*, 1933, 63, 347.
59. R. Piontelli, *Z. Elektrochem.*, 1951, 55, 128.
60. G. H. Cartledge, *J. phys. chem.*, 1956, 60, 32, 36.
61. E. Deltombe, N. de Zoubov, M. Pourbaix, *Cebelcor Rapport Technique*, No. 41 (1956); G. H. Cartledge, *J. phys. chem.* 1956, 60, 32, *Z. Elektrochem.*, 1958, 62, 670.
62. M. le Blanc, E. Bindschedler, *Z. Elektrochem.*, 1902, 8, 255; C. Wagner, *J. electrochem. Soc.*, 1954, 101, 60.
63. R. Piontelli, R. Rivolta, G. Sternheim, *Rev. sci. Instrum.* 1955, 26, 1206.
64. R. K. Hart, *Proc. roy. Soc. (A)*, 1956, 236, 68.
65. P. Lacombe, L. Beaujard, *Journées Etat Surface*, 1945, p. 44; P. Lacombe, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1954, 31, 1; F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. electrochem. Soc.*, 1953, 100, 411; A. F. Dunbar, H. A. Steffens, *Corrosion Symposium*, Melbourne University 1955—1956, p. 17, 47; W. N. Bradshaw, S. G. Clarke, *J. electrodep. techn. Soc.*, 1949, 24, 147; R. L. Burwell, T. P. May, *J. electrochem. Soc.*, 1948, 94, 195; H. W. L. Phillips, *Symposium on Properties of Metall Surfaces 1952—1953* (*Inst. Met.*, p. 237); Mason R. B., *J. electrochem. Soc.*, 1955, 102, 671.
66. W. Machu «Nichtmetallische anorganische Überzüge», 1952, p. 7 (Springer), quoting H. Mahl.
67. H. Gerischer, *Angew. Chem.*, 1958, 70, 296; A. J. Dekker, W. Ch. van Geel, *Phillips Res. Rep.*, 1947, 2, 213.
68. O. Kubaschewski, A. von Krusenstjern, *Metalloberfläche*, 1952, 6, A97.
69. R. C. Plumb, *Priv. Comm.*, R. C. Plumb, J. E. Lewis, *J. electrochem. Soc.*, 1958, 105, 154C; H. W. McCune, *ibid.*, 1959, 106, 63.
70. P. van Rysselberghe, G. B. Adams, M. Maraghini, H. A. Johansen, *J. electrochem. Soc.*, 1955, 102, 502; 1957, 104, 339, Table V, p. 345; A. Güntherschulze, H. Betz, *Z. Phys.*, 1934, 91, 70; 1934, 92, 367; E. J. W. Verwey, *Physika*, 1935, 2, 1059; K. J. Vetter, K. G. Weil, *Z. Elektrochem.*, 1954, 58, 230; 1955, 59, 711.
71. A. Charlesby, J. J. Polling, *Proc. roy. Soc.*, (A) 1954—1955, 227, 434.
72. D. A. Vermilyea, *J. electrochem. Soc.*, 1957, 104, 140.
73. L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51, 1250.
74. H. Fischer, K. Hauffe, W. Wiederholt, 1956, p. 72, 84 (Springer).
- 74a. A. E. Wells «*Structural Inorganic Chemistry*» (1945), p. 376 (Clarendon Press).
75. N. D. Pullen, B. A. Scott, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1956, 33, 163.
76. T. Rummel, *Z. Physik*, 1936, 99, 518, 537.
77. O. G. Sutton, *Proc. roy. Soc. (A)* 1950, 204, 297.
78. T. P. Hoar, N. F. Mott, *Z. phys. chem. solids.* 1959, 9, 97.
79. M. S. Hunter, P. Fowle, *J. electrochem. Soc.* 1954, 101, 517, 518.
80. A. Charlesby, J. J. Polling, *Proc. roy. Soc. (A)*, 1955, 227, 434.
81. D. A. Vermilyea, *Acta Met.*, 1953, 1, 282; *J. electrochem. Soc.*, 1954, 101, 389; 1955, 102, 207, 655; 1956, 103, 690.
82. L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, 52, 502, 515.
83. L. Young, *ibid.*, 1957, 53, 841.
84. R. D. Mish, E. S. Fisher, *J. electrochem. Soc.*, 1956, 103, 153.
85. N. P. Inglis, M. K. McQuillan, *Endeavour*, 1958, 17, 77.
86. I. S. Kerr, H. Wilman, *J. Inst. Met.*, 1955—1956, 84, 379.
87. M. Hardouin, *Metal. Ind. (Lond.)*, 1955, 87, 385, 408.
88. W. McNeill, R. Wick, *J. electrochem. Soc.*, 1956, 103, 204C.
89. J. H. Greenblatt, *J. electrochem. Soc.*, 1956, 103, 539.
90. H. A. Johansen, G. B. Adams, P. van Rysselberghe, *ibid.*, 1957, 104, 339.
91. G. D. Bengough, J. M. Stuart, *British Patents* 223, 994, 223, 995 (1923); «The anodic oxidation of aluminium and its alloys as a protection against corrosion», 1926 (H. M. Stationery office).
92. G. B. Bengough, H. Sutton, *Engineering*, 1926, 122, 274.
93. A. W. Brace, R. Peek, *Trans. Inst. Met. finishing*, 1957, 34, 232; *Metal finish. J.*, 1958, 4, 179.
94. J. Hèrènguel, P. Lelong, *ibid.*, 1958, 4, 20.
95. H. Sutton, A. J. Sidery, *J. Inst. Met.*, 1927, 38, 241; H. Sutton, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1929—1930, 5, 1; 1938—1939, 15, 77; J. W. Willstrop, H. Sutton, *ibid.*, 1938—1939, 15, 53.
96. E. Hermann, *Schweiz. tech. Zeitsch.*, 1933, 8, 285; S. Wernick, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1933—1934, 9, 153.
97. W. Campbell, *ibid.*, 1951—1952, 28, 273.
98. L. A. Cosgrove, *J. phys. Chem.*, 1956, 60, 385.
99. W. Machu «Nichtmetallische anorganische Überzüge», 1952, pp. 1—99 (Springer).
100. F. Flusin, *Rev. Alumin.*, 1957, 243, 525.
101. L. Whitby, *Metal. Ind. (Lond.)*, 1948, 72, 400; A. E. Bratt, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1952—1953, 29, 336, 346; A. E. Durkin, *Iron Age*, 1941, 167, May, 10, p. 96.

102. R. K. Hart, Trans. Faraday Soc., 1954, 50, 269.
103. R. C. Spooner, Nature, 1956, 178, 1113; D. Altenpohl, Z. Metallk., 1957, 48, 306.
104. W. N. Bradshaw, S. C. Clarke, J. Electrodep. tech. Soc., 1949, 24, 147, 161.
105. W. Helling, H. Neunzig, Aluminium, 1938, 20, 536; P. Mabb, Metallurgia, 1936, 13, 109.
106. A. Pollack, Werkstoffe und Korrosion, 1952, 3, 352; D. Armstrong, Metal Progr., 1953, 63, No. 6, p. 104; W. F. Castell, Plating, 1954, 41, 1409; R. Stricklen, Mater. and Meth., 1952, 35, No. 2, p. 91; S. Heslop, A. Faulkner, Soc. Chem. Ind. Symposium on Protection of Motor Vehicles from Corrosion, 1958, p. 45, 51.
107. E. A. Stockbower, Metal finish. J., 1956, 2, 459.
108. P. A. Jacquet, Nature, 1935, 135, 1076; Trans. electrochem. Soc., 1936, 69, 629; C. R. 1935, 201, 1473; 1937, 205, 1232; 1939, 208, 1012 (with A. Rocquet); 1951, 232, 71; Rev. Metallurg., 1940, 37, 210; 1945, 42, 133; P. Jacquet, L. Capdecorme, Nature, 1938, 141, 752.
109. P. A. Jacquet. «Le Polissage electrolytique des Surfaces metalliques et ses Applications», 1948 (Editions Metaux).
110. J. Edwards, J. electrochem. Soc., 1953, 100, 189C, 223C; J. Electrodep. tech. Soc., 1953, 28, 133.
111. T. P. Hoar, J. A. S. Mowat, Nature, 1950, 165, 64; T. P. Hoar, T. W. Farthing, *ibid*, 1952, 169, 324; P. R. Rowland, Nature, 1953, 171, 931.
112. H. F. Walton, J. electrochem. Soc., 1950, 97, 219; C. Wagner, *ibid*, 1954, 101, 225; J. F. Nicholas, W. J. McG. Tegart, *ibid*, 1955, 102, 93C.
113. U. R. Evans, D. Whitwham, Trans. Electrodep. tech. Soc., 1947, 22, 24; D. S. Kemsley, W. J. McG. Tegart C. S. I. R. (Australia) Div. of Tribophysics, Phys. Met. Rep. No. 7 (1948); R. L. Bell, R. W. Cahn, Proc. roy. Soc., (A), 1957, 239, 494, 497; M. Halfawy, Experientia, 1951, 7, 175.
114. K. F. Lorking, Australian Dept. of Supply Res. and Div. Branch. Aeronautical Research Laboratories, Report Met. 18, Sept., 1956, p. 15.
115. W. G. Elmore, J. appl. Phys., 1939, 10, 724; 1940, 11, 797.
116. A. Hickling, J. K. Higgins, Trans. Inst. Met. Finishing, 1952—1953, 29, 274; I. Épelboin, C. Chalin, C. R. 1948, 226, 324; I. Épelboin, Métaux, Corrosion, Industries, 1956—1957, 376, 387; Rev. Metallurg., 1952, 49, 863; 1953, 55, 260/with M. Froment, G. Normanski; H. F. Walton, Trans. electrochem. Soc., 1950, 97, 219; H. T. Francis, W. H. Colner, *ibid*, 1950, 97, 237.
117. T. P. Hoar, Trans. Inst. Met. Finishing, 1953, 29, 292; W. H. J. Vernon, E. G. Stroud, Nature, 1938, 142, 477, 1161.
118. B. Shuttleworth, R. King, B. Chalmers, Metal Treatm., 1947, 14, 161; A. W. Hotherhall, Rep. Progress appl. Chem., 1947, 32, 112; J. Liger, Bull. Soc. chim. Fr., 1944, 11, 568.
119. E. Jones, H. R. Thirsk, Nature, 1953, 171, 843.
120. H. J. Merchant, J. Iron St. Inst., 1947, 155, 179.
121. E. C. W. Perryman, Metallurgia, 1942, 46, 55; K. F. Lorking, Trans. Inst. Met. Finishing, 1955, 32, 451.
122. H. Evans, E. H. Lloyd, J. Electrodep. tech. Soc., 1946—1947, 22, 73.
123. P. A. Charlesworth, *ibid*, 1950, 26, 43.
124. Защита металлов от коррозии, Машгиз, 1950.
125. P. A. Jacquet, Compagnie générale de Constructions Téléphoniques, Notice VII.
126. J. Hèrenghuel, F. Santini, Métaux et Corros., 1946, 21, 131.
127. Trans. Inst. Met. Finishing, 1956, 33, 163, 177, 198, 211, 245.
128. P. A. Jacquet, «Le polissage electrolytique des surfaces metalliques et ses applications», 1948, p. 11 (Editions Métaux); J. H. Goodyear, Metal Progr., 1944, 46, 106.
129. P. A. Jacquet, C. R., 1948, 227, 556; Rev. Metallurg., 1949, 46, 214; L. Médard, P. A. Jacquet, R. Sartorius, *ibid*, 1949, 46, 549.
130. P. A. Jacquet, Metallurg. Reviews, 1956, 1, 157, 189.
131. A. de Sy, H. Haemers, Metal Progr., 1948, 53, 368.
132. P. A. Jacquet, C. R., 1953, 237, 1248, 1332.
133. P. A. Jacquet, M. Jean, C. R., 1950, 230, 1862; H. Raether, Mikroskopie, 1950, 5, 101; J. A. Allen, Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 273; N. H. Simpson, N. Hackerman, J. electrochem. Soc., 1955, 102, 660; E. C. Williams, M. A. Barrett, *ibid*, 1956, 103, 363.
134. A. W. Hotherhall, J. Electrodep. tech. Soc., 1946, 21, 287; P. A. Jacquet, Métaux et Corros., 1950, 25, 237; Atomes, Feb. and June 1953; C. L. Faust, J. Electrodep. tech. Soc., 1946, 21, 181; H. E. Zentler-Gordon, *ibid*, 1950, 26, 55; P. Michel, Sheet Met. Ind., 1949, 26, 2169; 1950, 27, 165, 267; R. Mondon, Metal finish. J., 1955, 1, 513.
135. S. Wernick, Priv. Comm., April 15, 1958.
136. P. Lacombe, Trans. Inst. Met. Finishing, 1954, 31, 1, 9.
137. A. T. Steer, J. K. Wilson, O. Wright, Aircraft Production, 1953, 15, 242.
138. F. Baumann, H. Neunzig, Metal finish. J., 1956, 2, 131.

139. N. D. Pullen, B. A. Scott, *ibid*, 1956, 2, 127.  
140. G. E. Gardam, R. Peek, *ibid*, 1956, 2, 130.  
141. N. D. Pullen, *J. Inst. Met.*, 1936, 59, 151; N. D. Pullen, B. A. Scott, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1955—1956, 33, 163; A. Ensor, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1942, 18, 13; A. W. Brace, *Metal finish. J.*, 1955, 1, 253.  
142. *Metal finish. J.*, 1956, 2, 357.  
143. H. Fischer, *Metall*, 1952, 6, 491; H. Silman, *Product Finishing*, 1945, 9, 52; A. W. Brace, *Metal Ind. (lond.)* 1957, 90, 147, 153.  
144. W. A. Marshall, *J. electrodep. tech. Soc.*, 1951—1952, 28, 27; R. A. F. Hammond, *ibid*, 1951—1952, 28, 61.  
145. A. Hickling, W. A. Marshall, E. R. Buckle, A. J. Rostron, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1951—1952, 28, 47; 1954—1955, 32, 229.  
146. W. C. Cochran, *U. S. Patent* 2, 650, 157; *British Patent* 659, 747; R. S. Plumb, *Priv. Comm.*, April 1, 1958.  
147. P. Grivel, *Metal finish. J.*, 1956, 2, 173.  
148. P. A. Jacquet, «Le Polissage Electrolytique des surfaces metalliques et ses applications», 1948 (Edition Metaux); S. Wernick, «Electrolytic Polishing and Bright Plating of Metals» 1948 (Redman); D. S. Kemsley, M. J. McC. Tegar, «Electrolytic Polishing of Metals in Research and Industry»; 1948 (Australian Council of Scientific and Industrial Research W. J. McC. Tegar, «Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in Research and Industry» (pergamon Press).  
149. W. Machu, «Nichtmetallische anorganische Überzüge», 1952 (Springer).  
150. *Zeitschrift für Electrochemie*, 1958, 619—927.  
151. T. P. Hoar, «Modern Aspects of Electrochemistry», Vol. 11, edited by J. O. M. Bockris.  
152. H. R. Thirsk, *Ann. Rep. chem. Soc.*, 1957, 54, 18.  
153. P. J. Anderson, M. E. Hocking, *J. appl. Chem.*, 1958, 8, 352; (*Chem. and Ind. (Lond.)* 1959, p. 355; R. C. Plumb, J. E. Lewis, *J. electrochem. Soc.*, 1958, 105, 496, 498, 502; D. J. Stirland, R. W. Bicknall, *ibid*, 1959, 106, 481.  
154. G. B. Adams, T. S. Lee, S. M. Draganov, P. van Rysselberghe *ibid*, 1958, 105, 660.  
155. M. J. Pryor, *ibid*, 1959.
-

## ГЛАВА VIII

### ПОДЗЕМНЫЕ И ПОДВОДНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СООРУЖЕНИЯ

#### БЛУЖДАЮЩИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТОКИ

**Разрушение блуждающими токами труб.** В последней главе было рассмотрено три случая полезного применения анодного тока — анодирование, электрополировка и производство пигментов. Очень часто встречается и противоположный случай, когда действие анодного тока вызывает разрушение. Одним из таких случаев, — к счастью, становящихся все менее распространенными в связи с сокращением трамвайного транспорта, — является коррозия, вызываемая блуждающими токами.

Ток, идущий от подвешенного проводника, поступает в трамвайные моторы и возвращается в рельсы. Подвешенный проводник, по которому поступает от выпрямительной станции постоянный ток, соединен с положительным фидером, рельсы — с отрицательным. При хорошем электрическом контакте в стыках между отдельными рельсами утечка тока мала. Однако если контакт плохой, полотно недостаточно хорошо вымощено, а земля сырая и частично засолена (для предупреждения замерзания стрелок), часть тока проходит в землю, достигает закопанной трубы или кабеля (расположенных ниже рельсового пути), идет по ним и вновь поступает в рельсы поблизости от соединения их с отрицательным фидером; иногда, если трубы или кабели не идут параллельно трамвайному пути, блуждающие токи, идущие по трубам, могут в конечном счете поступать в рельсы трамвайных путей, проложенных вдоль разных улиц.

Во всех этих случаях возникают два вида элементов (фиг. 62), а именно:

элемент I (слева)	рельсы (анод)		почва		труба (катод);
элемент II (справа)	труба (анод)		почва		рельсы (катод).

Работа элемента I вызывает только коррозию рельсового пути, который периодически обновляется; протекающая здесь коррозия не является катастрофичной. Работа элемента II может вызвать утечку продуктов из трубопровода или разрушение серии телефонных линий, что повлечет за собой дорогие земляные работы с соответствующей остановкой движения на улице. В прошлом определение места пробоя часто вызывало затруднения. В одном случае было замечено, что среди группы одинаковых ответвлений трубопровода, подходящих к ряду домов, труба, идущая к одному дому, периодически разрушалась, тогда как другие оставались неповрежденными; последнее вызывалось тем, что мороженщик в конце своего рабочего дня неизменно сливал солевой охлаждающий раствор в канавку, проходившую около дома.

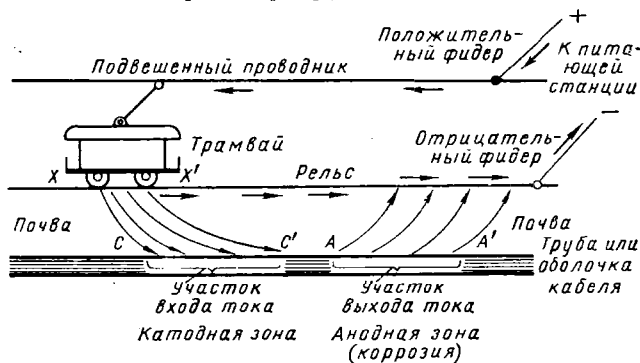
**Разрушение оболочки кабелей блуждающими токами.** Свинцовая оболочка телефонных кабелей в некоторых случаях разрушается. Обычно кабель помещают в асбоцементные или деревянные трубы, в которых со временем образуются щели. Разрушение свинца будет происходить не только в районе

действия элемента II, где свинец является анодом, но и в районе действия элемента I, где железная труба не разрушается, свинцовая же оболочка может подвергаться воздействию соленых подземных вод; образующаяся при катодной реакции гидроокись натрия взаимодействует со свинцом, давая при этом плюмбит натрия, при гидролизе которого осаждаются красные тетрагональной формы кристаллы моноокси свинца (желтые или зеленые кристаллы являются метастабильными); эти красные кристаллы являются своего рода индикаторами идущего разрушения катодного типа. Хлористый натрий, используемый часто для предупреждения замерзания трамвайных стрелок, сильно ускоряет щелочную коррозию близлежащих кабелей [1].

На анодных участках коррозионный процесс протекает преимущественно вдоль границ кристаллитов, так что скорость разрушения свинцовой оболочки намного выше, чем та, которая следует из закона Фарадея в предположении, что коррозия свинца является однородной.

Таким образом, межкристаллитный характер коррозии, когда ее находят на оболочке кабеля, свидетельствует о действии блуждающих токов. Подобным образом присутствие более 5% хлорида свинца в продуктах коррозии является доказательством того, что разрушение оболочки связано с блуждающими токами — если только сами почвы не являются солеными; движение

хлор-ионов к анодным участкам приводит к накоплению их в прианодном пространстве даже тогда, когда концентрация ионов в почве совсем низкая. В отсутствии блуждающих токов накопление хлор-ионов обычно не встречается, так же, как и межкристаллитная коррозия; при обычной коррозии образующиеся очень близко друг от друга анодные и катодные продукты взаимодействуют между собой с образованием основного карбоната свинца, который предупреждает дальнейшую коррозию вдоль границ кристаллитов. При коррозии же блуждающими токами анодные и катодные участки могут быть разделены между собой на сотни метров и поэтому торможение коррозии не может иметь места. Нужно, однако, признать, что токи, текущие на довольно большое расстояние по трубе, проходящей в разных почвах, могут приводить к накоплению хлоридов свинца на анодном участке [2]. Присутствие красно-коричневой двуокиси свинца ( $PbO_2$ ) на прокорродированных оболочках часто рассматривается как свидетельство разрушительного действия блуждающих токов; наличие же больших количеств  $PbO_2$  является точным доказательством, так как такой сильный окислитель может образовываться только под действием высокой электродвижущей силы. Однако большинство химических методик, применяемых для определения двуокиси свинца, начинается обычно с подкисления навески продуктов коррозии. В этом случае положительная реакция не является доказательством коррозии, вызванной блуждающими токами, по крайней мере там, где свинец контактировал с известью или другим щелочным материалом. Взаимодействие извести и кислорода со свинцом может привести к образованию красного сурика ( $Pb_3O_4$ ) даже в отсутствии внешней электродвижущей силы, и окисление его даст двуокись и соль свинца.

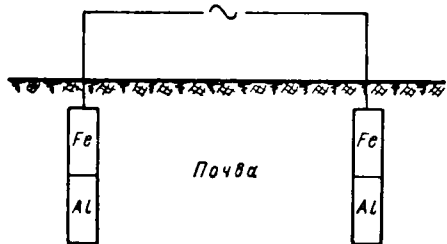


Фиг. 62. Коррозия труб, вызываемая блуждающими токами (стрелки показывают направление движения «положительного» электричества).

**Коррозия, обусловленная переменным током.** Имеется несколько различных мнений по поводу коррозии свинца и железа под действием переменного тока. Кажется вероятным, что переменный ток может усиливать природную коррозию в таких условиях, в которых без него она будет тормозиться за счет образования защитного слоя. Возможно, что пористость таких слоев при переменном окислении и восстановлении под действием переменного тока сохраняется, обеспечивая, таким образом, протекание коррозионного процесса.

Систематических исследований по этому вопросу нет. Скарпа, однако, нашел, что переменный ток способствует развитию коррозии стали в цементе, содержащем хлориды (стр. 279).

Разные исследователи описали случаи коррозии оболочек свинцового кабеля, которые, по-видимому, связаны с переменными токами. Согласно одной точке зрения, ток вначале выпрямляется, и лишь потом под действием постоянного тока развивается коррозионный процесс, однако это является не совсем достоверным; наблюдающееся частичное выпрямление тока может быть скорее результатом коррозионного процесса, чем его причиной. Тем не менее, не кажется, что влияние переменного тока является более серьезным на металлах, могущих работать в качестве выпрямителей. Рейн (см. ниже) установил, что свинец не подвержен сильному воздействию переменного тока при напряжениях до 12 в,



Фиг. 63. Влияние переменного тока на поведение пары железо — алюминий.

тогда как алюминий подвергается разрушению при наложении небольшой электродвижущей силы, если плотность тока очень мала.

Удивительного тут ничего нет. Рассмотрим два сложных образца, каждый из которых сделан из железа и алюминия, находящихся в контакте, и зарытых в землю. К образцам подведено переменное напряжение (фиг. 63). Во время первого полупериода, когда левый образец является анодом, растворяться будет главным образом железо, алюминий же функционировать в качестве анода будет неохотно; в течение второго полупериода алюминий будет значительно более эффективно действовать как катод по сравнению с его ролью в качестве анода в первом полупериоде. Следовательно, в процессе катодной реакции высадится не такое количество железа, какое было растворено в результате первого полупериода. Таким образом, даже при отсутствии переменного тока алюминий и железо не должны использоваться вместе, если они контактируются друг с другом, при наличии же переменного тока скорость коррозии, по-видимому, значительно возрастет. Аналогичную картину можно наблюдать в конечном итоге и тогда, когда алюминий не контактируется умышленно с куском железа, поскольку растворение и вторичное осаждение железа, присутствующего в алюминии в качестве примеси, может со временем привести к образованию пары алюминий — железо.

Подробного исследования по этому вопросу еще не имеется, хотя некоторая полезная информация содержится в работах [3].

**Борьба с блуждающими токами в трубопроводах и кабелях.** Хотя в связи с сокращением трамвайных линий и имело место уменьшение разрушений от блуждающих токов, тем не менее меры борьбы с блуждающими токами, разработанные несколько десятилетий назад, заслуживают внимания.

До некоторой степени эти меры борьбы, основанные на трех различных принципах, находят еще применение:

1. В тех местах, где трубопровод (или кабель) может становиться анодом по отношению к рельсовому пути, этот участок трубопровода соединяют с рельсами и, таким образом, он становится катодом (пара II, стр. 246). Такой способ борьбы с разрушительным действием блуждающих токов носит название «дренажа». В случае, если стекание тока недостаточно для того, чтобы труба являлась катодом на всем протяжении, для увеличения дренажа увеличивают сечение провода. Если же дренаж слишком большой, то в электрическую цепь между трубопроводом и рельсовым путем вводят сопротивление.

Применять больший дренаж, чем это реально необходимо, нежелательно, так как, например, дренируемая водопроводная труба может стать сильно катодной, например, по отношению к газовым трубам, не присоединенным к рельсам; в результате газовые трубы будут подвергаться анодному разрушению. Целесообразно при планировке дренажных систем учитывать весь комплекс подземных коммуникаций — водоснабжение, газоснабжение, телефонные линии, электроснабжение и тяговая сеть — создавая такую схему, которая обеспечила бы максимальную защиту. Пример такого комплексного решения проблемы защиты в одном американском городе описан Лейуоллом [4].

Опасность слишком высокого дренирования может быть устранена при помощи автоматизации. Пайк описывает аппаратуру, позволяющую уменьшить разрушение кабелей, вызываемое блуждающими токами от трамвайных линий. Эта аппаратура автоматически подключает дренажную систему к кабелю тогда, когда проходящие по нему блуждающие токи достаточны, чтобы кабель стал анодным, и отключают дренажную систему, когда она становится ненужной [5].

Как способ борьбы с коррозией, вызываемой блуждающими токами, дренаж, кажется, дает удовлетворительные результаты в ряде мест земного шара, но, возможно, является не совсем подходящим для сложных подземных условий, существующих в больших английских городах (стр. 271).

2. Телефонное отделение английской почтовой службы успешно применяет противоположный дренированию способ борьбы с коррозией кабельных оболочек под действием блуждающих токов — создание изоляционных прокладок в оболочке кабеля. Подобные изоляционные прокладки возможны и на трубах и на силовых кабелях. Система прокладок снижает токи, текущие по оболочке (или трубе), тогда как дренаж обычно увеличивает такие токи. Естественно, что изоляционных прокладок в оболочке кабеля должно быть достаточное количество с тем, чтобы токи в оболочке кабеля были совсем маленькие, так как любой протекающий ток будет вызывать коррозию анодных участков каждого отрезка кабеля; в водопроводных трубах такая коррозия широко будет встречаться на внутренней поверхности, в кабельных оболочках — на внешней. Конструкции прокладок для кабельных оболочек описаны Редлеем и Ричардсом [6], Пирсоном [7].

3. В некоторых районах Англии был применен другой способ защиты от разрушения блуждающими токами газопроводов. Отдельные трубы между собой имели электрический контакт и были тщательно окрашены. Затем на анодных участках (элемент II, стр. 246) прямо в землю или дополнительно с наполнителем из сырой коксовой мелочи были зарыты металлические болванки, имевшие электрическую связь с трубами; коррозионное разрушение, которое должно было происходить на трубах, концентрируется на этих болванках, теряющих около 2,5 см толщины в год и, таким образом, требующих время от времени замены [8].

Метод измерения блуждающих токов, протекающих по оболочке кабеля, описан у Редлея и Ричардса (см. выше); в те часы дня, когда курсировало мало трамвайных составов, внезапное увеличение проходящего по оболочке

тока (легко фиксируемое) было связано с пуском, после остановки, отдельных трамваев.

Коррозия блуждающими токами судов и зданий описывается на стр. 279, 275.

### ДРУГИЕ ВИДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ТРУБ И ОБОЛОЧЕК КАБЕЛЕЙ

**Токи, возникающие в протяженных трубопроводах.** Когда трубопровод переходит из одной почвы (А) в другую (В), элемент типа

сталь | почва А | почва В | сталь

может вызвать серьезные разрушения стали на анодных участках. Такие две почвы могут отличаться друг от друга по величинам рН или по структуре; гранулированные почвы легче обогащаются кислородом, чем плотные, в которых сталь имеет тенденцию становиться анодом. Если в одной из почв содержатся сульфиды, органические кислоты торфяного происхождения или загрязнения сточных вод, то может возникнуть довольно большая электродвижущая сила. Возникающие в таких условиях токи могут течь на значительные расстояния вдоль труб. Известны случаи, когда величина тока достигала 5 а и он протекал на расстояние больше 1 км. Ивинг описал способ устранения этого тока с помощью изолирующих муфт. Этот метод является хорошим в том случае, если имеется резкий переход от почвы А к почве В, но если геологическое строение местности таково, что труба переходит из одной почвы в другую несколько раз, положение усложняется. Если почвы А и В по сути являются одними и теми же, но с разным содержанием воды (и следовательно, с разным содержанием воздуха), то граница раздела будет изменяться с погодой. О токах, распространяющихся на значительное расстояние, см. литературу [9].

Ясно, что в случае прохождения трубы по границе раздела двух горизонтальных пластов, когда верхняя часть трубы контактирует с почвой А, а нижняя с почвой В, результат может быть катастрофичным, так как сопротивление в этом случае будет намного ниже, чем для случая протяженных трубопроводов.

**Дифференциальная аэрация.** Электродвижущая сила в трубопроводе может возникнуть и в случае нахождения его в однородной почве, если в некоторых местах он залегает близко от поверхности земли или же выходит на ее поверхность; такие участки трубопровода будут являться катодами, а глубоко зарытые участки — анодами. Шепард (см. выше) отмечает, что между сухим участком трубопровода и участком, подвергающимся смачиванию, в одной и той же почве возникает разность потенциалов более 0,5 в. В других случаях анодное разрушение может локализоваться в значительной степени около солевых залежей в почве или в местах выхода подземных вод. Даже если предполагать отсутствие этих факторов, коррозионные элементы могут возникать и тогда, когда имеются воздушные карманы во влажной почве; металл в таких карманах будет становиться катодом, коррозионное разрушение же будет концентрироваться в местах с недостаточным кислородным снабжением. Такие коррозионные очаги, являющиеся результатом различного распределения кислорода, могут встречаться там, где характер почвы и ее влагосодержание благоприятствуют образованию воздушных карманов. Даже в почвах, которые должны быть свободными от воздушных карманов, последние могут возникнуть при отвердении, если почва, примененная в качестве подстила, содержит воздух, захватываемый в процессе засыпки трубопровода.

Ранние американские исследователи заострили внимание на том факте, что именно физические, а не химические свойства почвы определяют распре-



деление коррозионных очагов. Ряд английских ученых считает, что в некоторых случаях разрушения, которые наблюдались американскими учеными в ранних работах по подземной коррозии и объяснены действием токов дифференциальной аэрации, на самом деле связаны с влиянием сульфатовосстанавливающих бактерий. Возможно, однако, что микробиологический тип коррозии имел меньшее значение в тех местах, которые были исследованы американскими учеными, нежели в некоторых районах Европы. На сегодня оба фактора признаются как серьезные причины коррозии.

На других металлах коррозия часто протекает в щелях с затрудненным подводом воздуха. На свинце скорость коррозии зависит от размера частичек почвы, как показали Бэрнс и Саллей, которые закапывали свинцовые образцы на 5 месяцев во влажные инертные пески и поддерживали температуру 40°. Они нашли, что в определенном интервале скорость коррозии увеличивается с увеличением размера песчинок. Коррозионное разрушение они связывали с действием «кислородных концентрационных элементов», возникающих в результате частичного или полного отсутствия кислорода в местах контакта металла и почвы. Мнение же автора настоящей монографии таково, что слабый доступ двуокиси углерода к щелям, возможно, играет большую роль, так как пленка основного карбоната свинца является более защитной, чем пленка окиси свинца. Как бы то ни было, эта статья заслуживает изучения [10].

Марш и Шашл утверждают, что для стальной трубы пары дифференциальной аэрации являются значительными вблизи водоносного слоя, однако в почвах, насыщенных стоячей водой, эти пары не дают никакого эффекта, даже когда концентрация кислорода в воде в различных точках различна [11].

Этот вопрос требует внимания. Возможно, что скорость диффузии растворенного кислорода через воду между частичками почвы (где молекулы, вероятно, могут быть ориентированы и образовывать значительный барьер для диффузии) слишком мала, чтобы вызвать разрушение, и имеются отдельные участки, которые только по временам приходят в контакт с газообразным кислородом, действуя, таким образом, как катоды по отношению к нижележащим участкам.

**Окалина и коррозия.** Вне всяких сомнений, что даже при отсутствии бактерий на развитие коррозионных процессов могут влиять многочисленные факторы. Если труба покрыта окалиной, то коррозионный процесс на ранней стадии может локализоваться в трещине окалины, но Шепард утверждает, что эта тенденция со временем ослабляется, уступая путь новому процессу образования питтингов, вследствие дифференциальной аэрации. Возможно, влияние прокатной окалины на процесс локализации коррозии в трещинах проявляется в большей степени на внутренней поверхности трубы (стр. 193), нежели на наружной. Бесспорно, этот процесс имеет большое значение для емкостей с водой и для корпусов кораблей. Много зависит от природы окалины; слой окалины на стали часто бывает разрушенным, позволяя, таким образом, беспрепятственно разрастаться коррозии во всех направлениях. Кан нашел, что прочная пленка окалины на чугуне приводит к образованию питтингов; коррозия развивается в трещинах окалины, которая покрывает до 92 % всей поверхности. Маловероятно, чтобы такая пленка действовала бы как эффективный катод, однако на анодных участках трубопровода, подвергающегося воздействию блуждающих токов, локализация коррозионного разрушения в трещинах может быть достаточно серьезной [12].

**Коррозия вокруг точек пробоя.** Механизм образования вздутий над питтингами на внутренней стороне труб обсуждался на стр. 114. Однако имеются основания считать, что подобным механизмом можно объяснить и коррозию наружной поверхности водопровода из чугуна, приводящую к утечке воды

в почву. По-видимому, в этих точках чугун подвергается графитизации, простирающейся на всю толщину стенки. В таких случаях поверхностные стенки вздутый появляются на некотором расстоянии от наружной стенки трубы и, таким образом, вздутия содержат в себе частички почвы и небольшие камушки; когда первое вздутие лопається, новые возникают на некотором расстоянии, и процесс повторяется до тех пор, пока не образуется плотно пристающая масса частичек почвы, сцементированная с окислами железа. Такой агломерат почвы на трубах может встречаться даже в почвах, которые в начальной стадии очень рыхлы<sup>1</sup>.

**Концентрационные элементы, возникающие за счет различной концентрации ионов металла.** Местные концентрационные изменения могут играть некоторую роль в развитии питтинговой коррозии на ряде металлов. Действие таких элементов имеет большее значение на свинце, чем на железе. Интенсивная коррозия, встречающаяся иногда на свинцовых трубах, закопанных в известковые почвы, может быть связана с удалением ионов свинца при образовании основного карбоната в тех местах, где куски извести соприкасаются со свинцом; эти места будут становиться анодными по отношению к остальным в связи с возникновением концентрационного элемента.

**Определение коррозионных свойств почв.** Много попыток было сделано для выяснения связи коррозионных свойств различных почв со значениями их pH или электропроводностью; было бы очень удобно, если бы мы имели возможность по данным измерений одной из этих величин предсказать, может ли взятая почва вызывать серьезные разрушения закопанных труб. В исключительно кислых почвах коррозионный процесс может протекать в отсутствии кислорода, поскольку возможно выделение водорода (совершенно не обязательно его выделение в виде пузырьков, иногда он может просто диффундировать через раствор). В таких случаях проводимость почвы значения не имеет, так как катодные участки, где происходит выделение водорода, будут близко расположены от анодных, где происходит коррозионное разрушение.

Однако низкое значение pH почвы не является непременным индикатором ее коррозионной активности, если только почва не обладает сильно буферирующим свойством, так как величина pH будет возрастать как только начнется процесс коррозии. Возможно, что общая кислотность, определяемая титрованием, будет лучшим индикатором коррозионной активности почвы [13].

В тех случаях, когда почва является не настолько кислой, чтобы шел процесс выделения водорода, и где развитие микробиологической коррозии не ожидается, проводимость ее имеет важное значение, так как токи могут течь на большие расстояния от катодных участков, к которым имеется хороший доступ кислорода, к анодным. Таким образом, в щелочных почвах имеется некоторая связь между проводимостью почвы и коррозионной агрессивностью, но это далеко еще не позволяет предсказать поведение металла. Шепард указывает, что американские почвы с сопротивлением ниже 500 ом/см обычно вызывают серьезную коррозию; при сопротивлении выше 1000 ом/см предсказать коррозионную активность почвы по сопротивлению становится затруднительным. Уотерс описывает практические способы измерения сопротивления почвы и классифицирует не кислые почвы следующим образом: а) очень сильно агрессивные (0—900 ом/см), б) сильно агрессивные (900—2300 ом/см), в) среднеагрессивные (2300—5000 ом/см), г) умеренно агрессивные (5000—10 000 ом/см) и д) очень умеренно агрессивные (выше 10 000 ом/см) [14].

Интересное приспособление в форме зонда сделано в Австралии Лоркингом; будучи опущено в любую почву, оно позволяет провести возможную

<sup>1</sup> Я признателен Брейтуэйту и Кингу за информацию и советы по этим вопросам.

оценку ее коррозионной агрессивности. Лоркинг усовершенствовал американский зонд, известный под названием «колумбийский прут», который состоит из медного стержня и стального наконечника, разделенных между собой изолирующей прокладкой и подключенных к клеммам измерителя тока при помощи гибких проводников. Величина отклонения стрелки (по шкале, откалиброванной по почвам с известной коррозионной агрессивностью) характеризует коррозионную агрессивность неизвестной почвы, в которую введен зонд. Лоркинг улучшил «колумбийский прут», вмонтировав платиновый диск в изолирующий материал; диск подключается к одной клемме потенциометра, а другая клемма соединяется с каломельным полуэлементом, который помещается в почву на некотором расстоянии. Это позволяет измерять окислительно-восстановительный потенциал почвы, с помощью которого по основным диаграммам Пурбе (стр. 812) находят коррозионную агрессивность почвы при условии отсутствия сульфатвосстанавливающих бактерий [15]. Использование окислительно-восстановительного потенциала для определения агрессивности почвы в условиях действия сульфатвосстанавливающих бактерий описано в работе [16].

**Защита от коррозии способом обкладки.** Если предполагают, что почва по своему характеру является особенно агрессивной, траншея, в которую закладывается труба, может быть заполнена пористым кирпичом или другим материалом для изоляции трубы от агрессивной почвы. Помимо того, такая обкладка позволяет использовать дождевые воды для вымывания солей, которые могут присутствовать. Обычно подходящим для этой цели считают гравий, однако недавние опыты показали, что обкладка гравием небольшого участка трубы, проложенной через агрессивную глинистую почву, не тормозит коррозию трубопровода. Слой портланд-цемента толщиной 7,5 см дает лучшие результаты, а применение алюмоцемента не является эффективным [17]. Некоторого успеха можно достичь, применяя известь как обкладку для трубопровода, проложенного через глинистую почву, в которой возможно протекание микробиологической коррозии. Полезно в качестве обкладки применять песок, который может также предупредить разрушение покрытий на каменистых участках, однако песок должен быть свободным от солей и глины. Разные образцы песка дают различный эффект. Голландский комитет по коррозии утверждает, что защитные свойства песка повышаются при добавлении к нему извести [18].

Спеллер описывает применение цемента для защиты трубопровода на участках, проходящих через опасные в коррозионном отношении почвы. По старой методике труба обшивалась деревом, а промежутки между трубой и деревянной обшивкой заливались достаточно жидкой смесью портланд-цемента и песка для лучшего заполнения пространства вокруг трубы; более экономичным и подходящим способом является применение портативных стальных форм. Трубопровод, имевший защитную оболочку из цемента и песка, не подвергался коррозии более 40 лет, хотя проходил через участки солончаковых почв и почв, содержащих кислые сточные воды [19].

**Влияние природы чугуна и стали на почвенную коррозию.** Широкие исследования с различными черными металлами были проведены Логаном в Американском бюро стандартов и в Англии<sup>1</sup> [20].

Наиболее значительным результатом этих исследований явился вывод о том, что скорость разрушения сильно изменяется в зависимости от почвы, однако заметного различия в поведении различных марок черных металлов не обнаруживается, если только не применять нержавеющей стали. Небольшие количества хрома, меди или никеля не влияют на скорость коррозии.

<sup>1</sup> Работы подкомитета Института гражданских инженеров, работавших совместно с Английской исследовательской ассоциацией по цветным металлам и комитетом по коррозии Института железа и стали (сейчас комитет Английской исследовательской ассоциации железа и стали).

В английских опытах имелось небольшое различие между чугунами трубами, полученными различными методами литья, но это также может быть приписано и различиям в толщине. Сталь и чугун корродируют приблизительно с одной и той же скоростью; при одинаковых толщинах сталь, по-видимому, будет служить дольше; в практике чугунные трубы обычно толще и, следовательно, служат дольше стали.

**Коррозия свинцовых оболочек кабелей, не связанная с блуждающими токами.** Ранее были описаны методы (стр. 248—249) предупреждения коррозии блуждающими токами даже в местах, где до сих пор применяется постоянный ток для трамвайных или электрических дорог. Однако в щелочных средах под действием извести или цемента могут протекать и другие виды коррозии, сопровождающиеся, как уже указывалось, образованием красных продуктов коррозии и в отсутствии блуждающих токов. Уолф и Бонилла указывают, что наиболее серьезные разрушения встречаются в точках контакта свинцовой оболочки со стяжными медными скобами под огнеупорным материалом; образующаяся биметаллическая пара вызывает локальное разрушение свинца, являющегося анодом [21].

Часто встречающимся видом разрушения свинцовых оболочек является так называемая «фенольная коррозия», обусловленная действием фенола, содержащегося в смоле, используемой для пропитки мешковины или других защитных материалов, которыми обычно обматывают свинец; однако Дейвис и Колиз описывают случай, когда этот тип коррозии встречался при использовании смолы, не содержащей фенола, и протекал с незначительной скоростью при применении смолы с большим содержанием фенола; экспериментально они показали, что в слабо концентрированных водных растворах фенола коррозия свинца уменьшается, а не увеличивается. Их результаты указывают, что так называемая фенольная коррозия может в значительной степени быть связана с воздействием уксусной и подобных ей кислот, образующихся при разложении изоляции из мешковины, по-видимому, под действием бактерий. Это указывает на то, что, используя стойкий против бактерий материал, можно таким образом устранить коррозию. Если фенол и крезол в некоторых случаях и усиливают коррозию, то это не обусловлено их непосредственным действием; полярные группы в молекуле могут, по-видимому, облегчать абсорбцию воды изоляционной лентой [22].

В связи с тем, что изоляция может вызывать коррозию, в настоящее время широко используются новые виды защитных покрытий. Сюда входят полиэтиленовые армированные оболочки со специальной мастикой, предупреждающей проникновение влаги. Используется также полихлорвинил, однако здесь надо иметь в виду возможное образование хлористого водорода.

Высоковольтные силовые кабели часто защищают стеклотканью, пропитанной битумом [23].

В Соединенных Штатах Америки кабели часто помещают в деревянную обшивку. Из нее вначале могут выделяться пары уксусной кислоты, вызывающие значительные разрушения оболочки из свинца или свинцового сплава. Вредное действие паров уксусной кислоты может быть устранено пропусканьем через новую деревянную обшивку паров аммиака.

При использовании гончарных труб, в которые со временем проникает влага, свинцовые оболочки, по-видимому, будут подвергаться щелочной коррозии в тех местах, где кабель соприкасается с поверхностью трубы. Коррозия может усиливаться в случае попадания в пустоты между кабелем и обшивочным материалом трубы мокрого ила; в одном случае сильная коррозия была связана с сульфидами, содержащимися в иле; в таких случаях рекомендуется очищать трубу [24].

Свинцовые силовые кабели, помещаемые в бетонные короба, подвергаются коррозии щелочью, выделяемой цементом при затвердевании. Перед введением свинца бетон должен быть соответствующим образом высушен [25].

Испытания образцов из свинца, меди и алюминия в почве в течение пяти лет в пяти различных местах описаны Джилбертом и Портером [26].

Значительные разрушения свинцовых оболочек в почве может вызвать шлак. Опыты Робсона и Тейлора показали, что образцы, полностью закопанные либо в глину, либо в шлак, не подвергаются каким-либо изменениям. Но если из двух образцов один поместить в глину, а другой в шлак и соединить их между собой, то по внешней цепи начинает течь ток. Образец, находящийся в глине, становится анодом и корродирует в соответствии с количеством протекшего электричества, другой же образец, находящийся в шлаке, работает в качестве катода. Полевые испытания приводят к тем же результатам — свинцовые трубы, зарытые полностью в глину или шлак, не подвергаются серьезным разрушениям, но когда одна из двух труб находится в глинистой почве, а другая в шлаке и они соединены между собой, то труба, находящаяся в глинистой почве, теряет в весе и подвергается питтинговой коррозии.

Покрытия из полихлорвинила или полиэтилена вполне обеспечивают защиту труб [27].

Коррозия алюминиевых оболочек кабелей носит неравномерный характер: некоторые участки могут не подвергаться разрушению, тогда как на других развивается питтинговая коррозия. Рейн усматривает причину такого разрушения в образовании пар дифференциальной аэрации в щелях. Такие кабели вне сомнений нуждаются в защите от коррозии, однако здесь также получаются разные результаты. Изоляция из мешковины и бумаги является приемлемой в некоторых условиях и не обеспечивает достаточной защиты в других. Мельчайшие питтинги, в которых pH раствора ниже 5, окружены нестрого очерченными катодными участками; они связаны с намоткой изоляции; наиболее глубокие питтинги образуются под изолирующей тканью и в местах частичного перекрытия слоев ткани (участки наибольшего давления) несмотря на то, что изолирующая ткань отделена от алюминия бумагой. На сегодняшний день имеется тенденция к использованию полихлорвинила (в виде ленты или тянутой оболочки) вместо пленок из целлюлозы, применявшихся для защиты битумного покрытия [28].

### МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

**Торможение коррозионного процесса в отсутствии бактерий.** В случае отсутствия сульфатвосстанавливающих бактерий значительная коррозия труб обычно имеет место только во влажных и аэрированных почвах. Песчаные почвы, которые, как правило, являются сухими, будут вызывать небольшую коррозию в первый момент, но затем образующаяся пленка солей железа будет тормозить коррозионный процесс. Сильно насыщенные водой глинистые почвы, в которые доступ кислорода затруднен, будут вызывать небольшую коррозию, сопровождающуюся выделением водорода; при достаточном накоплении ионов водорода и железа в приэлектродном слое коррозионный процесс будет замедляться вследствие выравнивания потенциалов полуэлементов  $H/H^+$  и  $Fe/Fe^{++}$ . Коррозия в этом случае будет зависеть от скорости подвода кислорода (для удаления водорода) и отвода ионов железа диффузией <sup>1</sup>.

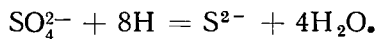
<sup>1</sup> В таком случае кислород, который удаляет водород, может быть назван деполяризатором элемента. Некоторые авторы считают, что в условиях беспрепятственного подвода кислорода, например, в зоне ватерлинии, на железном образце, вертикально погруженном в раствор хлористого натрия или калия, первой идущей реакцией является выделение водорода, который затем «деполяризуется» кислородом. Однако в щелочных электролитах, которые здесь появляются, разряд ионов водорода  $H^+ + e = H$  будет очень редким и лишь только в исключительном случае, где имеет место обратная реакция  $H = H^+ + e$  разряд будет происходить беспрепятственно, совершенно независимо от действия кислорода.

**Сульфатвосстанавливающие бактерии.** В глинистых почвах, где могут развиваться некоторые организмы, положение резко изменяется. Сульфатвосстанавливающие бактерии растут в анаэробных условиях, однако для этого требуется присутствие в почве сульфатов и достаточное количество перегноя; там, где такие условия являются преобладающими, сульфатвосстанавливающие бактерии могут удалять водород и тем самым предупреждать его накопление в результате катодного восстановления. Следовательно, коррозионный процесс может продолжаться неопределенно долго, так как водород восстанавливает ион  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{S}^{2-}$ , а освобождающийся при этом кислород служит деполяризатором катодного процесса.

Существование бактерий было открыто голландским исследователем Бейеринком в 1895 г., однако значение их в коррозии было установлено лишь его соотечественником фон Вольцоген Куром в 1922 г. [29].

Организмам было дано много наименований, однако среди микробиологов наиболее распространенным названием является *Desulphovibrio desulphuricans*. Позднейшими исследованиями с привлечением электронного микроскопа было установлено, что эти микроорганизмы по своей форме представляют слегка сплюснутый цилиндр длиной около  $2 \cdot 10^{-3}$  мм со жгутиком (flagelium) толщиной около 100 Å [30].

Для своей жизнедеятельности этим бактериям необходим водород или какой-либо другой восстановитель. Рост организмов происходит тогда, когда имеет место следующая реакция:

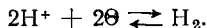


В случае железных или стальных труб, закопанных в глинистую почву, заподозренных в результате образования водорода (возможно атомарного) на катодных участках (и ионов  $\text{Fe}^{++}$  на анодных участках), бактерии «деполяризуют» катодный процесс, используя необходимый им водород; ионы  $\text{S}^{2-}$  соединяются с накопившимися ионами  $\text{Fe}^{++}$  и образуют черный сульфид железа, и анодный процесс также деполяризуется. Таким образом, процесс коррозии не тормозится, а продолжается непрерывно [31].

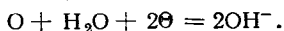
Продукты коррозии этого вида разрушения вместо обычного цвета ржавчины имеют черный цвет, обязанный своим происхождением присутствию сульфида железа. Они могут обладать пирроформными свойствами — опасность, наблюдаемая в нефтяной промышленности. Не надо делать слишком поспешных выводов о наличии микробиологической коррозии при обнаружении продуктов коррозии черного цвета на чугуне и стали. При недостаточном подводе кислорода к металлу вместо обычных продуктов коррозии может образовываться магнетит, имеющий также черный цвет. Однако, если продукты коррозии не магнитны и при подкислении выделяют сероводород, то их образование явно связано с деятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий.

Однако может быть развит и несколько иной взгляд на механизм протекания коррозионного процесса этого типа. Бактерии могут выделять сероводород совершенно независимо от наличия металлических ионов. Последнее можно иногда наблюдать вблизи морского побережья. Было сделано предположение, что бактерии просто могут выделять сероводород, который

Потенциал, который здесь измерялся, далеко сдвинут от равновесного потенциала реакции



В таком случае образование ионов гидроксила  $\text{OH}^-$  не является следствием взаимодействия кислорода с разрядившимся водородом, а возникает в связи с протеканием реакции



По мнению автора, применение термина «деполяризация» здесь неуместно.

затем взаимодействует с железом. Такая упрощенная теория хотя и привлекательна, но плохо объясняет факты.

Батлин и Вернон отмечают, что кислород, который стимулирует коррозию в присутствии сероводорода, должен быть по крайней мере исключен, если имеет место биокоррозия [32].

На сегодня имеются и другие неортодоксальные точки зрения, требующие более внимательного рассмотрения. Подобно тому как 30 лет назад случаи коррозии, вызываемые в действительности сульфатвосстанавливающими бактериями, получили другое объяснение, так, возможно, сейчас при рассмотрении механизма таких видов коррозии сильно переоценивается влияние микробиологических факторов. Одно из последних мнений сводится к тому, что бактерии, которые находят под слоем продуктов коррозии, не являются причиной разрушения, а скорее являются следствием коррозионного процесса, вызванного другими факторами небиологического происхождения; анаэробные условия, возникающие под продуктами коррозии, согласно этой точке зрения благоприятствуют развитию бактерий. При рассмотрении частных случаев коррозионного разрушения такая возможность всегда должна учитываться.

**Коррозия, вызываемая сульфатвосстанавливающими бактериями.** Сталь и чугун могут подвергаться микробиологической коррозии. Банкер указывает, что после 9 лет на стали толщиной 1 см встречаются сквозные отверстия. В случае чугуна разрушение менее очевидно, чем на стали, так как образующаяся графитовая сетка удерживает продукты коррозии на месте. Таким образом, чугун хотя и ослаблен, однако по внешнему виду остается неизменным. Влажные графитизированные продукты часто содержат куски чистого металла, так же как и графит и разные соединения железа. Разрушение чугуна в основном происходит медленнее, чем стали. Чугунные трубы к тому же обычно толще, чем стальные. Тем не менее после нескольких лет службы в глинистой почве, содержащей активные бактерии, на чугунных трубах могут возникнуть сквозные разрушения. Растрескивание труб может наступить еще до того как появятся сквозные разрушения.

Разрушения не ограничиваются только закопанными в землю трубами. Сульфатвосстанавливающие бактерии могут быть причиной серьезной коррозии охладительных систем и теплообменников, так как некоторые виды бактерий выдерживают сравнительно высокие температуры. Имеются подозрения, что настоящей причиной утечек из нефтяных скважин является разрушительное действие бактерий, а не другие, первоначально описанные факторы [33].

Бактериальная коррозия встречается также в морском иле, в котором могут создаваться необходимые анаэробные условия. По сообщению Копенгагена в Кейптауне свайная стенка толщиной 1,5 см была перфорирована за 12 лет. Коррозионный процесс сопровождался образованием сульфидов железа черного цвета [34].

Паттерсон описывает случай коррозионного поражения лодки, которая оставалась несколько часов в день в иле; больше всего прокорродировали заклепки. Он рекомендует для таких случаев применять краску, хорошо сопротивляющуюся абразивному разрушению при движении лодки по илу и обладающую стойкостью к воздействию сероводорода [35].

Сульфатвосстанавливающие бактерии явились также причиной коррозии стальных причалов в низовьях Темзы [36].

**Защита от микробиологической коррозии.** Сульфатвосстанавливающие бактерии вызывают значительные разрушения в почвах, близких по своему составу к нейтральным; наиболее благоприятным для жизнедеятельности бактерий является рН около 7,5; очень вредными условиями для их развития являются среды с повышенной величиной рН (более 9). Дуиг и Уэчтер [37] описывают случай эффективной защиты от бактериальной коррозии

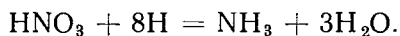
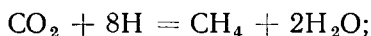
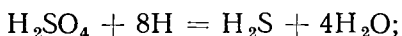
нефтяных скважин посредством защелачивания глинистых смесей, применяемых при бурении. Микробиологическая коррозия может быть предупреждена с помощью катодной защиты, при которой величина рН в прикатодном пространстве увеличивается. Здесь возможны и другие объяснения и поэтому имеется некоторое расхождение во взглядах на то, является ли катодная защита всегда эффективной; тем не менее Уэйлер смело рекомендует ее [38].

Много работ по изысканию ингибиторов, тормозящих развитие этого вида коррозии, было проведено в Теддингтоне. Некоторые почвы, которые, как ожидалось, могли вызывать коррозию вследствие жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий, на самом деле не являлись таковыми, и металл оставался в них без значительного разрушения в течение столетий. Работы исследователей в Теддингтоне показали, что некоторые почвы могут подавлять активность бактерий. Было решено, что в одном интересном случае, наблюдавшемся в Йорке, ингибирующим веществом, по-видимому, являлся таннин, который попадал в почву со сточными водами кожевенного завода, стоявшего ранее на этом месте [39].

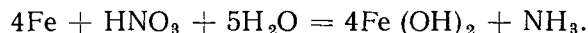
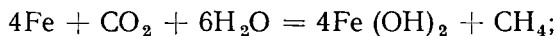
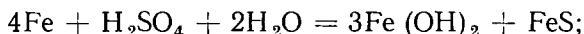
В последних, еще не опубликованных работах, выполненных в Теддингтоне, указывается, что когда таннин тормозит жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий, это происходит просто за счет снижения величины рН до такого значения, при котором условия жизни бактерий становятся неблагоприятными. В этом направлении ведутся дальнейшие работы и ожидаются результаты практических испытаний еще до того, как в лабораторных условиях будет определена защитная способность таннина для погруженных в землю конструкций [40].

**Другие процессы, осуществляемые бактериями.** Восстановление сульфата до сульфида является только одной из множества восстановительных реакций, осуществляемых бактериями при наличии элементарного водорода. Кроме  $\text{SO}_4^{2-}$ , могут быть восстановлены  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  и коллоидная сера [41].

Известно восстановление бактериями  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ , карбонаты восстанавливаются до метана, тогда как нитраты до аммония или азота. Фон Вольцоген Кур приводит следующие катодные реакции для трех случаев:



Полная реакция коррозионного процесса на основе теоретических уравнений Вольцогена Кура (включая и анодную) может быть выражена как



В практике были отмечены случаи коррозии, связанные с действием нитратвосстанавливающих бактерий [42], однако случаев коррозионного поражения, вызванных только активностью метановых бактерий, еще не отмечено.

Сульфатвосстанавливающие бактерии различных видов отличаются друг от друга как по своему строению, так и по своему биохимическому поведению, однако соли железа определяют в основном рост бактерий, хотя восстановители — такие как сульфид, цистеин и тиогликолаты — часто также обладают стимулирующим действием. Интересным, но выходящим за рамки этой книги, является вопрос о функционировании пигментов, находящихся в бактериях. Детально это рассматривается в литературе [43].



Косвенной угрозой, проистекающей от образующегося при жизнедеятельности бактерий сероводорода, является возможность его окисления до серы. Фэррер и Уормуэлл показали, что элементарная сера, находящаяся во взвешенном состоянии в 5%-ной суспензии бентонитной глины, приводит к равномерному растравливанию стали со скоростью, большей, чем в 3%-ном растворе соляной кислоты, при этом образуются рыхлый сульфид железа и магнетит; по-видимому, сера стимулирует катодную реакцию таким же путем, как и кислород, но так как сера находится в твердом состоянии, то не наблюдается какого-либо ограничения коррозионного процесса, связанного со скоростью ее доставки [44]. Существуют также бактерии, способные превратить серу в серную кислоту и таким образом снижать величину pH до 1; такие бактерии способствуют протеканию коррозии чугуна, а также разрушению цемента [45].

### ЗАЩИТА ТРУБ

**Испытания покрытий для труб.** В исследованиях, упомянутых на стр. 253, получена различная информация по относительной эффективности различных защитных покрытий; сравнительные испытания таких покрытий были проведены и в других странах, в частности в Голландии. Однако нужно подходить с некоторой осторожностью к этим результатам при использовании их для подсчета вероятной продолжительности службы трубопровода. Все упомянутые выше опыты проводились с особой тщательностью, однако короткие отрезки труб часто стоят лучше, чем длинные отрезки, так как они не подвергаются воздействию токов, возникающих на большом удалении от данного места. Кроме того, трубопровод не корродирует однородно по всей длине, некоторые участки его действуют как аноды, разрушение которых стимулируется катодными реакциями, протекающими на других участках, остающихся практически без изменений. Этот фактор протяженности не может быть легко воспроизведен в опытах, проводимых на коротких отрезках. Хиггинс и др. рекомендуют с осторожностью использовать результаты таких испытаний [46].

Тем не менее такие испытания дают ценную информацию. В американских опытах Логана покрытие стальных труб свинцом в первые годы казалось перспективным, однако большинство образцов, пролежавших в земле 16 лет, показало неудовлетворительные результаты; последнее явилось, по-видимому, следствием того, что свинец во многих почвах по отношению к железу катоден и поэтому в тех местах, где свинцовое покрытие разрушалось, началась ускоренная коррозия стали. Цинковое покрытие, являющееся анодным по отношению к железу, было до некоторой степени более обещающим, исключая кислые почвы, где цинк является совершенно неподходящим покрытием, так как быстро разрушается. Цинковое покрытие весом  $8,4 \text{ г/дм}^2$  предупреждает заметное ржавление в течение 10 лет. Если не учитывать результаты, полученные в одной из почв, состав железного сплава, на который наносят покрытие, значения не имеет.

В английских опытах Хадсон и Акок нашли, что цинковое покрытие весом  $6 \text{ г/дм}^2$  защищает сталь в течение 5 лет, исключая опыты, где образцы были помещены в железнодорожный шлак.

**Покрытия на основе каменноугольной смолы и битума.** Большинство покрытий, используемых сейчас, содержат органические материалы, и поэтому сначала следует рассмотреть их составляющие. Чаще всего покрытия имеют своей основой производные продукты каменноугольной смолы (богатой углеводородом) или продукты природных нефте- и асфальтоместорождений. При возгонке каменноугольной смолы образуется ряд фракций, кипящих в различных температурных интервалах, а на дне реторты остается черный остаток (смола). При перегонке нефтепродуктов в реторте также

остаются различного типа смолы; конечный продукт перегонки нефти представляет битум. Растворяя или размягчая смолу, в выбранной фракции дистиллята можно получить смесь, которая будет подходить в качестве защитного покрытия для труб. Смесь может содержать летучий растворитель и, таким образом, нанесенный кистью или распылением тонкий слой, высыхая на воздухе при обычной температуре, образует покрытие, которое (будучи неразрушенным) должно защищать трубу в среднеагрессивных условиях или же служить в качестве подслоя для другого покрытия (наносимого горячим способом, как рассмотрено ниже), так как адгезия в этом случае будет лучше, чем на необработанной трубе. Пирсон указывает, что адгезия и сплошность так называемых «битумных красок» (по сути, растворов каменноугольной смолы в сольвент-нафте) может быть значительно улучшена добавлением нескольких процентов лака на основе тунгового масла [47]. Временная спецификация для каменноугольных покрытий приведена в работе [48].

Смесь готовится так, чтобы она была твердой при обычной температуре. Затем смесь разогревают, подвешенную на цепях трубу опускают в расплавленную смесь и оставляют в ней до тех пор, пока труба не примет температуры ванны; затем трубу вынимают, после чего покрытие быстро затвердевает. Этим способом можно покрывать одновременно наружную и внутреннюю стороны трубы. Для способа горячего окунания применяются различные смеси и одна из любимых старых смесей, состоящая из каменноугольной смолы, содержащей 6—8% сырого льняного масла, применялась при 150° С и была известна как раствор Ангуса Смита, хотя это имя здесь применяется несколько вольно<sup>1</sup>. Вообще полагают, что каменноугольная смола, полученная путем перегонки в вертикальной реторте, по своим качествам ниже той, которая получается в горизонтальной реторте, однако Томас, который провел тщательное сравнение свойств смол, считает, что смолы, остающиеся в обеих ретортах, одинаково хороши [49].

Ни покрытие, полученное испарением растворителя, ни то, которое получается методом горячего окунания, не является достаточно толстым или прочным, чтобы выдержать жесткие условия. Есть сомнения, будут ли они достаточны для средних коррозионных условий, и имеется риск механического разрушения покрытий при транспортировке или укладке труб в землю. Для получения толстых и прочных покрытий пригодны два метода.

**Смеси, содержащие наполнители.** Первый метод основан на добавлении к каменноугольной смоле или битуму около 30% по весу (можно 20—30% по объему) соответствующего «наполнителя», который может представлять порошкообразный тальк, слюду, пемзу, асбест, кизельгур или сланцы. Томас (см. выше) рекомендует известняк.

Имеются различные мнения о сравнительных достоинствах каменноугольной смолы и природного битума (асфальта), используемых для этой цели. Томас нашел, что смесь на основе асфальта подвергается постепенному разрушению, и оставшийся битум не смачивает металл. На старинном трубопроводе (Западная Австралия), проходившем через засоленные и сильно агрессивные почвы, покрытие из смеси каменноугольной смолы и битума разрушалось быстрее, чем из смеси тринидадского битума и «мальты» — смолоподобного продукта перегонки нефти, однако оба покрытия быстро становились негодными в засоленной почве [50].

Качества битума могут быть значительно улучшены путем продувки через него воздуха (или, для некоторых целей, пара), и в настоящее время такой битум пользуется успехом. Продувка, которая вызывает частичное окисление, повышает температуру размягчения без потери твердости, как устано-

<sup>1</sup> Первоначальный раствор Ангуса Смита, по-видимому, содержал каменноугольную смолу, жир, льняное масло, гашеную известь, смолу и керосин.

вили Спенсер и Футнер, которые, однако, констатируют, что каменноугольная смола хотя и является более хрупкой, чем битум, тем не менее показывает большую сопротивляемость по отношению к нефти и лучшую адгезию [51]. Разнообразные смеси, содержащие наполнители, называют еще каменноугольными эмалями или битумными мастиками. Области их применения обсуждаются в работе [52].

Хотя подобные смеси можно использовать для получения толстых покрытий на внутренних стенках труб, а методом центрифугирования придать им очень гладкую поверхность, которая будет уменьшать сопротивление движению потока воды, основным возражением против применения толстых покрытий такого типа для внутренних стенок труб является недостаточная сцепляемость самого покрытия с металлической поверхностью и, по крайней мере в трубах большого диаметра, возможная вибрация может вызвать отслаивание и шелушение покрытия. Для устранения отслаивания пытались делать на внутренней поверхности труб специальную нарезку.

Американский Комитет для защиты внешней поверхности труб, укладываемых в грунт, рекомендует следующую технологию. По праймеру специального состава наносится смесь асфальта, минерального вещества и минерального наполнителя (например, асбестовое волокно), и верхнее покрытие окрашивается известковой краской. В качестве минерального вещества применяется песок соответствующей крупности — либо природного происхождения, образующегося при выветривании скал, либо искусственного дробления; наполнителем может быть известняковый порошок или другой какой-либо минеральный порошок [53].

**Обертывание труб.** Второй метод защиты представляет обертывание трубы лентой, которая перед намоткой проходит через ванну с горячей защитной смесью. Наматывание ленты может осуществляться механическим способом. В одно время в качестве оберточной ленты широко применялась мешочная ткань, однако, подобно всем другим тканям, это полотно склонно к гниению в присутствии некоторых целлюлозоразрушающих бактерий; в этом случае образуются коррозионноактивные вещества (уксусная, пропионовая и прочие кислоты), а также другие продукты, которые под действием целлюлозовосстанавливающих бактерий образуют питательную среду для сульфатовосстанавливающих бактерий, и таким образом, могут развиваться два различных вида коррозии. Делались попытки пропитать мешочную ткань веществами, не подверженными воздействию целлюлозоразрушающих бактерий, однако некоторые из этих антигнилостных веществ (например, соединения меди) могут вызывать новые коррозионные проблемы.

Исходя из этих соображений, наилучшим для обмотки труб будет являться неограниченный материал, пропитанный битумной или подобной смесью. Применяют асбест, однако его механические свойства далеко не идеальны. Очень подходит для этих целей стеклоткань, но это слишком дорого. Спенсер и Футнер для протяженных трубопроводов рекомендуют применять стеклоткань, пропитанную синтетической смолой, накладываемую механически на поверхность трубы. Следует обращать внимание на прочность и твердость оберточной ткани, особенно наружного слоя, который должен сопротивляться разрушительному действию камней и других подобных им предметов, оказывающих давление на поверхность трубы в грунте во время закапывания; причиной разрушения могут быть также вес почвы над трубой и сезонное изменение объема. Несомненно, твердые покрытия имеют смысл рекомендовать по крайней мере для теплых климатов, при низких же температурах твердое покрытие склонно растрескиваться под влиянием переменных напряжений, и в опытах при  $-17^{\circ}$ , описанных Беком, наилучшие результаты были получены с лентой, пропитанной маслом и покрытой слесем асфальта.

Аргументы в пользу применения эластичного промасленного материала развивал также и Томас, однако Спенсер и Футнер отмечают, что

«наибольшей популярностью среди трубоукладчиков на сегодня пользуются эмалевые покрытия, наносимые горячим способом, о чем свидетельствует значительный километраж труб, покрытых этим материалом» [54].

Обертка труб стеклотканью становится все более распространенным методом на сегодня постольку, поскольку устраняется возможность гниения, характерного для материалов на основе целлюлозы. Небольшие трубы обертывают на заводе, но в большинстве случаев на месте укладки. Более детально этот вопрос рассматривается в работе [55].

Данные, полученные в Теддингтоне, позволили заключить, что для успешного торможения микробиологической коррозии трубопровода, защищенного с помощью каменноугольной смолы или битума с наполнителями в виде стекловолна или асбеста, покрытие должно быть толщиной по крайней мере 10 мм. Мешочную ткань употреблять, по вполне ясным соображениям, не стоит [56].

Применение оберточных лент из пластика приобретает все больший размах. Этот вопрос рассмотрен Ромом [57].

**Комбинированные методы.** На практике различные способы защиты от коррозии по сути являются комбинированными и путем усложнения оказываются пригодными для условий различной жесткости. Как пример можно отметить следующую голландскую спецификацию. Для наиболее жестких условий предписывается применять следующие пять слоев:

1. Грунтовочное покрытие из продутного кислородом асфальтового битума толщиной, не превышающей 0,5 мм.

2. Покрытие из продутного кислородом асфальтового битума, содержащего наполнитель (общая толщина покрытий 1 и 2 не должна превышать 6 мм).

3. Многослойное покрытие из шерстяной ткани, пропитанной продутым кислородом асфальтовым битумом, толщиной 2 мм между двумя слоями асбестовой ткани, войлока, стеклоткани или какого-либо другого не способного гнить материала.

4. Защитное покрытие из продутного кислородом асфальтового битума, содержащего наполнитель.

5. Обертывание соломенным крученым шнуром, служащим для предупреждения разрушения покрытия во время транспортировки, который удаляется при закладке трубы в грунт.

Для некоторых условий пункт 5 может быть опущен; для умеренных условий требуются покрытия 1 и 2, тогда как для средних условий будет достаточным покрытие 1, но толщина слоя должна быть доведена до 1,5 мм [58].

Опубликовано много и других схем и, по-видимому, привязанность к любой схеме вытекает из ее способности давать хорошие результаты. Однако даже сегодня еще можно увидеть трубы с однослойным покрытием, подготовленные к закладке в грунт с уже разрушенным покрытием, следовательно, при наличии блуждающих токов, протекающих на большие расстояния, разрушение на анодных участках, концентрирующееся в местах пробоа в покрытии, может быть более интенсивным, чем в случае отсутствия покрытия.

Надежность покрытия не может быть переоценена. Опасность разрушения не ограничивается периодами транспортировки и закапывания, она остается значительной во всех почвах, где сезонные изменения объема вызывают напряжения. Значительные разрушения покрытий имеют место в некоторых глинистых почвах вследствие возникновения в них напряжений. Эти почвы периодически растрескиваются при высыхании и могут даже вызывать сетку трещин в покрытиях, нанесенных на внутреннюю поверхность труб [59].

## КАТОДНАЯ ЗАЩИТА

**Необходимость катодной защиты.** Естественно было ожидать, что с разработкой современных защитных систем из покрытий почвенная коррозия должна была бы прекратиться. Однако вследствие ли дефектов производства, разрушения во время транспортировки, укладки в грунт или разрушения после укладки, коррозия все еще наблюдается. Было заявлено, что 27% разрушенных труб в 1947 г. должно быть связано с процессами коррозии, которые можно было бы устранить, по-видимому, в большинстве случаев, если бы на это было обращено достаточное внимание. Ежегодная стоимость замены прокорродировавших труб в Англии определяется в 5 млн. фунтов стерлингов [60].

В целом считают, что наиболее экономичным путем удлинения срока службы труб на сегодня является комбинация соответствующего покрытия с наложением катодного тока от внешнего анода. Катодная защита полностью не покрытых труб не является невозможной, но требует большого расхода электрической энергии и применяется только в специальных случаях. Защита от коррозии точно так же может быть достигнута применением настолько совершенного покрытия, что необходимость в катодной защите отпадает, однако это будет связано с высокой стоимостью материала, производства и осмотра. Кажется, соглашаются, что в большинстве случаев комбинация двух методов защиты будет уменьшать общую стоимость, но часто сомневаются, что лучше применять: 1) более плохое покрытие вместе с дорогостоящей электрической энергией или 2) очень качественное покрытие с недорогой электрической энергией. Какая из этих схем будет дешевле, зависит от условий. Те, кто пытаются найти такое решение и убедить себя, что катодная защита может реально сберечь деньги, должны изучить работы Льюиса и Мада. Экономические аспекты катодной защиты рассмотрел Вернон, тогда как Кейнс рассматривает с точки зрения экономии оптимальную комбинацию двух методов — нанесение покрытия и катодная защита [61].

**Принципы катодной защиты.** Так как анодный ток стимулирует коррозию, можно было бы ожидать, что катодный ток будет предупреждать ее, однако теория электрохимической коррозии предполагает, что коррозия будет прекращена только тогда, когда на поверхности произойдет некоторое накопление ионов железа. Если концентрация ионов закисного железа достигла, скажем,  $0,01 \text{ н.}$  и мы снизим затем искусственно потенциал до  $-0,5 \text{ в}$  (по водородной шкале) <sup>1</sup>, то ионы железа не будут далее переходить в раствор (если мы снизим потенциал до более отрицательного значения, то можем даже высадить обратно ионы железа). Ясно, что если концентрация ионов железа составляет  $0,01 \text{ н.}$  вблизи трубы, а не в самой почве, и ничто не препятствует их медленной диффузии наружу и если потенциал установить точно  $-0,5 \text{ в}$ , то коррозионный процесс как раз пойдет с такой скоростью, которая будет восполнять ионы железа, теряемые путем диффузии. Это не может не приниматься во внимание, однако скорость коррозии будет намного меньше, чем скорость в случае отсутствия катодной поляризации. Итак,  $-0,5 \text{ в}$  по водородной шкале не так уже далеки от величины, которая была практически найдена и использована для поддержания скорости коррозии трубопровода на достаточно низком уровне; некоторые закономерности объясняются выдвинутым механизмом.

Однако оказывается, что во многих практических случаях механизм торможения является несколько отличным. Во многих почвенных водах и, конечно, в большинстве природных вод присутствует бикарбонат кальция.

<sup>1</sup> Нормальный электродный потенциал железа около  $-0,440 \text{ в}$ , таким образом, равновесный потенциал  $\text{Fe}/0,01 \text{ н. Fe}^{++}$  будет  $-0,440 - (2 \times 0,030) = -0,500 \text{ в}$ , предполагая, что активность может быть заменена величиной равной концентрации.

Если стальная труба становится катодом, то на ней будет осаждаться карбонат кальция, и любые ионы железа, которые должны переходить в жидкость, будут осаждаться в виде карбоната железа; если труба большей частью является покрытой защитным слоем, то действие тока будет заключаться в блокировании трещин покрытия известковыми слоями.

Большая часть специалистов по катодной защите, по-видимому, не расположена к выражению мнения о том, какой же из этих двух механизмов проявляется на практике<sup>1</sup>. Этот вопрос представляет не только академический интерес, так как если действует второй механизм, то тогда следует два практически важных вывода: 1) катодная защита, как нам это известно, требует присутствия кальция (или магния) в почвенной воде; 2) временные перерывы в подаче тока не имеют значения, так как известковые слои, отложившиеся в трещинах покрытия, когда протекал ток, будут оставаться и предупреждать переход железа в электролит до тех пор, пока вновь не потечет ток. Отсюда следовали бы практические рекомендации: или а) поддерживать потенциал, при котором переход железа незначительный, равный количеству, теряемому путем диффузии, или б) поддерживать слой извести, который будет связывать ионы железа. Тщательное планирование исследований по определению различий между механизмами запаздывает.

**Электрические условия, необходимые для предупреждения коррозии.** Опыт показал, что коррозионные процессы приостанавливаются, если держать потенциал, равный  $-0,85$  в по отношению к насыщенному медносульфатному электроду:

Cu / насыщенный раствор  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,

т. е.  $-0,85 \pm 0,32$ , или  $-0,53$  в по водородной шкале. При наличии сульфатвосстанавливающих бактерий потенциал должен быть еще понижен. Уормуэлл и Фэррер рекомендуют  $-0,95$  в. В этом случае на объекте поддерживается высокое значение рН, неблагоприятное для бактерий, или может быть его поверхность блокируется пленкой извести и, таким образом, бактерии не приходят в контакт с металлом [62]<sup>2</sup>.

Устройство «насыщенного медносульфатного электрода», пригодного для определения потенциала трубопровода на поверхности земли, приведено на фиг. 64, а, на фиг. 64, б показан хлорсеребряный электрод:

Ag / насыщенная  $\text{AgCl}$ , морская вода,

который может быть использован при катодной защите кораблей или морских сооружений. По случайному совпадению потенциал этих двух электродов почти один и тот же, хлорсеребряный электрод на  $0,05$  в менее благороден, чем медносульфатный<sup>3</sup>. Дальнейшие детали по медносульфатному электроду можно найти в работе [63].

**Способы применения катодной защиты.** Для того чтобы трубопровод стал катодом с потенциалом  $-0,85$  в (или  $-0,95$  в), необходим анод. Имеется три возможности:

1. Мы можем использовать саморастворяющийся анод из магниевового сплава, алюминиевого сплава или цинка, соединенный проводником с трубопроводом. Внешнего источника электродвижущей силы тогда не требуется,

<sup>1</sup> Вообще графическое объяснение базируется на том, что коррозия предполагается заторможенной, когда потенциал снижен до равновесного потенциала анода, т. е. по сути допускается первый механизм, так как существование равновесного потенциала  $-0,5$  в возможно только при условии, что концентрация ионов железа достигает  $0,01$  н. (см. стр. 808).

<sup>2</sup> Последнее объяснение, может быть, является менее вероятным, так как образование водорода растет с катодной поляризацией.

<sup>3</sup> Нормальный электродный потенциал серебра, конечно, более благороден, чем меди, но так как сульфат меди хорошо растворим, а хлорид серебра растворяется трудно, то из-за концентрационных поправок потенциалы двух электродов становятся близкими между собой.

но магниевый сплав (или другой материал), вырабатывая ток, растворяется; таким образом, аноды необходимо периодически заменять — несовершенный и дорогой источник, более того, энергия, получаемая при расходовании магния или цинка, стоит дороже, чем энергия, поступающая от генераторной станции.

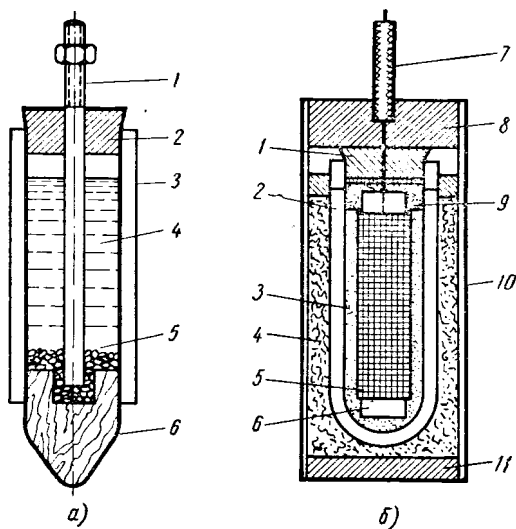
2. Мы можем использовать нерастворяющиеся аноды (обычно графит), употребляемые часто как анодные заземления значительных размеров. Они могут включать в себя массу гранулированного углерода, спрессованного между графитовыми пластинами; для этих целей графитовые пластины подходят лучше, чем графит в другом виде. Если анодной реакцией будет просто выделение кислорода, то такие аноды могут существовать практически неограниченное время, если же частично идет образование окиси углерода, то аноды будут расходоваться. Однако результаты могут быть несколько различными. Аноды из графита, использованные Дойлом для защиты свинцовых кабелей, просуществовали только 4—5 лет, тогда как в опытах, проведенных Комитетом национальной ассоциации инженеров-коррозионистов, графитовые аноды в карбонатной засыпке были в превосходном состоянии после 4 лет [64].

Платиновые аноды используются на кораблях и применяются для защиты нефтехранилищ; по-видимому, стоимость их не является чрезмерной. Аноды из кремнистого чугуна используются на пристанях и, по-видимому, являются менее хрупкими, чем графит [65].

Аноды из нержавеющей стали, как об этом было заявлено, являются подходящими для защиты емкостей для воды [66]. Здесь также с успехом находит себе применение кремнистый чугун.

Аноды из сплава свинца были применены для защиты корабля (см. стр. 277). Титановые аноды считаются особенно подходящими для морских условий. В морской воде чистые титановые аноды быстро разрушаются, но если к титану приварить небольшие куски платиновой проволоки или же осадить на поверхность титана пористую тонкую пленку платины (толщиной порядка 0,125μ), то такой анод, как это было найдено Коттоном, обладает высокой устойчивостью к растворению; платина здесь служит для поддержания потенциала комбинированного анода на уровне, обеспечивающем сохранение анода в пассивном состоянии. Такое открытие является аналогичным тому, которое Томашов использовал для защиты нержавеющей стали с помощью тонкого слоя платины от коррозии в кислоте, практически возможной без платины; этот принцип по сути был использован в потенциостатических исследованиях Эделеану (стр. 310).

Титановые аноды с электроосажденной пленкой платины толщиной 2,5μ подвергались исследованию в различных условиях [67].



Фиг. 64. Устройство полуэлементов, используемых при катодной защите:

*a* — медносульфатного: 1 — медный стержень; 2 — резиновая пробка; 3 — цилиндр из пластика; 4 — насыщенный раствор медного купороса; 5 — твердые кристаллы сульфата меди; 6 — пористая деревянная пробка; 6 — хлорсеребряного: 1 — пробка; 2 — пористый цилиндр; 3 — смесь серебряной пыли и AgCl; 4 — набивка из стекловолокна; 5 — серебряная сетка; 6 — пористый стержень; 7 — проводник в резиновой изоляции; 8 — цементная пробка; 9 — стеклянная вата; 10 — трубка из туфнола с 66 отверстиями диаметром < 6 мм, расположенными зигзагообразно на 11 рядах; 11 — крышка из туфнола.

В случае применения нерастворяющегося анода электродвижущая сила должна поступать от внешнего источника. Применение электрического тока более сложно, но его стоимость ниже, чем при использовании растворяющихся анодов. При наличии переменного тока он должен быть далее превращен с помощью выпрямителя в постоянный ток. Если же таковой отсутствует, то для вращения динамо должен быть установлен бензиновый или дизельный двигатель; для этих целей и в Соединенных Штатах Америки и в России используют также ветряные двигатели. Нерастворимые аноды в случае их закапывания в землю должны иметь вентиляционные отверстия для выхода газов, выделяющихся на аноде [68].

3. Мы можем использовать в качестве анода железный скрап (часто старые рельсы или тросы). Такой анод не будет служить слишком долго, однако стоимость обновления, хотя и не незначительная, будет гораздо меньше, чем применение магниевых или цинковых протекторов. Стальные скрап-аноды, будь это старые рельсы или тросы, теперь часто обсыпаются коксовой мелочью.

Применение анодов из железного скрапа не исключает необходимости приложения внешней электродвижущей силы и, таким образом, сложность системы не уменьшается. Однако стоимость электроэнергии в этом случае ниже, чем при использовании анодов из графита, так как анодной реакцией вместо выделения кислорода, имеющего место при высоком положительном потенциале, будет теперь идти процесс растворения железа, который осуществляется при отрицательном потенциале.

Системы с применением энергии от внешнего источника известны как схемы с наложением внешнего тока.

**Подбор саморастворяющегося анода.** Состав растворяющегося анода требует тщательного рассмотрения. Так называемый магниевый анод представляет собой магниевый сплав, содержащий 6% алюминия, 3% цинка и 0,2% марганца; сплав иногда заключают в специальную обмазку (засыпку) из гипса и бентонита. Отклонение в содержании алюминия и цинка в протекторе неважно; медь, никель, железо, свинец и олово являются вредными примесями; марганец вводится для уменьшения вредного действия железа, возможно, также и меди.

Большое значение имеет форма магниевых анодов; она должна быть выбрана так, чтобы обеспечивать максимальную отдачу тока и продолжительность службы; правильно должен быть расположен и контактирующий медный провод, соединяющий анод с трубопроводом, в противном случае медь может попадать в магний и вызывать его растворение [69].

Полезность бентонита при подготовке наполнителя для магниевых анодов (и еще больше для цинковых анодов) зависит от формы их частиц. Такие частицы состоят из плоских субмикроскопических полосок, которые, располагаясь одна над другой и будучи связанными на концах, образуют высокопористую структуру, однако обладающую низкой прочностью. Таким образом, гипс (или какой-либо другой материал) остается в порах массы, что способствует достижению хорошей проводимости массы. Подробно структура бентонита рассматривается в работе [70].

Нелегированный алюминий вследствие образования на своей поверхности пленки не может быть использован как анод, некоторое применение находит сплав, содержащий 5% цинка. Русские исследователи сообщают о положительных результатах, полученных при использовании сплава алюминий—цинк—кальций (стр. 276).

Ранние попытки применения цинка в качестве анода дали неутешительные результаты. Сейчас уже известно, что цинк должен быть либо исключительно чистым, либо содержать добавки, способные нейтрализовать действие железа — наиболее нежелательной примеси. Цинковые аноды соответствующего состава могут оказаться эффективными и экономичными в том



случае, если не требуются большие токи; однако есть такие условия, в которых применение цинковых анодов явно недостаточно, и тогда может оказаться целесообразным применение различных материалов на разных участках одной и той же сети труб. Подобная защитная схема в Нью Орлеане для газовой магистрали содержала 1200 анодов, из них 1000 анодов были цинковыми (остальные были магниевыми), а также 40 анодных заземлений, ток к которым поступал от выпрямителей [71].

Цинковые аноды должны помещаться в оболочку из гипса и бентонита, смешанных в равных пропорциях. Открытая конструкция анода уменьшает риск блокировки тока продуктами коррозии, однако какая бы ни применялась оболочка, невозможно устранить образование пленки, препятствующей прохождению тока на обычных цинковых анодах, содержащих примеси. Только с некоторого времени, когда стали применять цинковые аноды специального состава, такое применение цинка для катодной защиты получило значительный интерес.

Цинковые аноды, содержащие железо, обычно после короткого времени прекращают подачу тока. По-видимому, примеси железа образуют локальные катоды, так что анодные и катодные продукты, образующиеся рядом, взаимодействуют между собой, давая гидроокись цинка или цементоподобную основную соль; поверхность становится изолированной, и ток перестает течь.

Информацию о влиянии железа в цинковых анодах можно получить из работы [72].

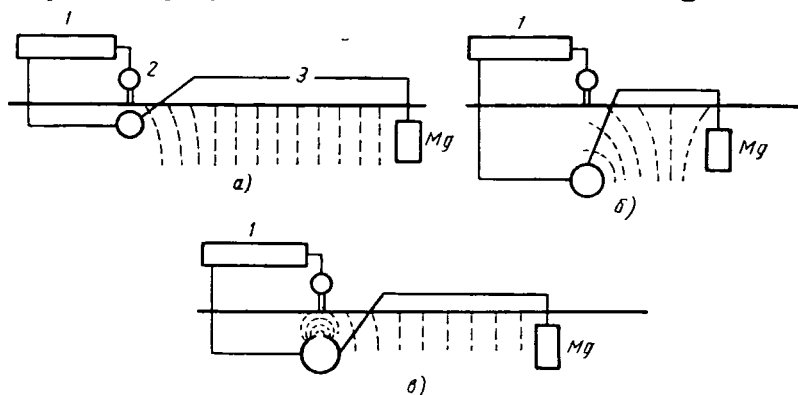
В Англии попытки улучшить положение путем поддержания содержания железа в цинке на очень низком уровне привели к скромным результатам, однако в борьбе с вредным влиянием железа большой прогресс был достигнут путем введения в цинк алюминия вместе с кремнием. Результаты Креннеля подтверждают, что небольшие добавки алюминия обеспечивают получение анода, остающегося активным даже при содержании железа 0,02%; сплавы, содержащие алюминий и кремний, имеют небольшой размер зерна — другое преимущество перед чистым цинком, в котором, как говорят, развиваются большие питтинги [73]. Американские исследования анодов с алюминием и кадмием опубликованы в работе [74].

Полезный выход по току у цинка выше, чем у магния, который может давать во внешнюю цепь только около половины количества тока вследствие работы локальных пар, выделяющих на катоде водород. Таким образом, для среднеагрессивных почв с низким сопротивлением или для новых трубопроводов, имеющих еще мало дефектов, применение цинка заслуживает серьезного внимания [75].

Однако нужно помнить, что эффективная электродвижущая сила, развиваемая элементом цинк|железо, намного меньше, чем элемента магний|железо. Таким образом, в почвах с высоким сопротивлением применение цинка в качестве анодов может оказаться бесполезным, так как значительная часть тока пойдет на преодоление сопротивления почвы, а оставшийся ток окажется недостаточным для поляризации трубы до необходимого потенциала, особенно если труба имеет некачественное покрытие с большими разрывами в нем. В таких случаях более надежны магниевые аноды, но даже и они имеют свои ограничения, и есть случаи, где необходимый ток может быть получен только путем применения схемы с наложением внешней э. д. с.

В некоторых почвах (и в морской воде) применение наложенного тока может быть выгодным, так как после образования известковой пленки на катоде требуемый для защиты ток может быть уменьшен. Имеется запатентованный процесс осаждения в короткое время известковой пленки при помощи больших токов. Так, после пропуска тока в  $8 \text{ ма/дм}^2$  в течение 5 дней дальнейшая защита может производиться током  $0,5 \text{ ма/дм}^2$  вместо обычных  $1\text{--}1,6 \text{ ма/дм}^2$  [76].

В противоположность этому, в почвах с высокой проводимостью, так же как в соленой воде, более экономичными являются аноды, развивающие небольшую электродвижущую силу, и в этом случае применение цинка и алюминиевого сплава, содержащего 5% цинка, заслуживает пристального внимания. Последние широко используются в США для защиты в морской воде, и, как говорят, в этом случае устраняется разрушение лакокрасочных покрытий образующейся на катоде щелочью, которое иногда встречается, если не принять соответствующих предосторожностей при использовании магния или внешнего тока. Для этих целей был разработан другой алюминиевый сплав. Этот алюминиевый сплав с 5% цинка дает потенциал почти такой же, как и нелегированный цинк (когда ток от него не отбирается), но он быстрее поляризуется и токоотдача его ниже [77].



Фиг. 65. Ошибки, встречающиеся при измерении потенциала поверхности трубы с электродом, располагаемым на земле. Для случая *а* ошибка незначительна, но в случаях *б* и *в*, где возникают различные эквипотенциальные поверхности между трубой и точкой измерения, ошибка может быть серьезной.

Сравнительные качества магния и цинка как анодов и другие сведения по ним рассматриваются в работах [78].

**Методы проверки степени защищенности в полевых условиях.** Как уже указывалось, если потенциал трубы по всей длине составляет  $-0,85$  в по отношению к насыщенному медносульфатному электроду ( $-0,95$  в в случае присутствия сульфатовосстанавливающих бактерий), то предполагают, что коррозия трубы отсутствует. Для выяснения того, достигнут ли этот потенциал, обычно наконечник медносульфатного электрода помещают в землю непосредственно над уложенным трубопроводом, проводник от медносульфатного электрода соединяют с одной клеммой потенциометра или вольтметра с высоким сопротивлением, другая клемма которого соединяется при помощи проволоки с трубой в месте выхода ее на поверхность (или в другом удобном месте). Если наложен ток и потенциометр регистрирует разность потенциалов в  $0,85$  (или  $0,95$ ) в, то такая труба считается отвечающей требованиям защиты. При небольшой глубине укладки по сравнению с расстоянием между трубой и внешним анодом (фиг. 65, *а*) такой метод часто является достаточно точным; при значительной глубине укладки или близко помещенном к трубе аноде (как часто может случаться, когда саморастворяющиеся аноды используют вместо внешнего тока) появится ошибка вследствие того, что эквипотенциальные поверхности не будут перпендикулярными к поверхности земли (фиг. 65, *б*). Даже при неглубокой укладке подобного типа ошибка может вкрадываться, если на защитном покрытии, в целом хорошем, имеются одна или две небольших трещины; эквипотенциальные поверхности на участке, прилегающем к этим трещинам, будут сближаться вследствие того, что сопротивление носика электрода и трещины покрытия соизмеримы

(фиг. 65, в) и любое измерение, полученное на поверхности земли, будет содержать ошибку. Во всех случаях должны вводиться поправки, преимущественно найденные из практических опытов в подобных случаях. Предложения для расчета поправок из теоретических предпосылок не всегда являются надежными<sup>1</sup>.

Упомянутый выше критерий ( $-0,85$  или  $-0,95$  в по отношению к медно-сульфатному электроду) не является универсальным, и для определения достаточности приложенного тока предложены другие критерии. Некоторые авторы, например, указывают, что потенциал трубопровода должен смещаться на  $0,3$  в в отрицательную сторону по сравнению со стационарным. Эти критерии обсуждаются в различных работах [79]<sup>2</sup>.

Один из этих критериев требует специального рассмотрения. Он возник во время проведения в 1931 г. в Кембриджском университете чисто научной работы по исследованию механизма коррозии. Было замечено, что кривые, связывающие величины приложенных катодных токов и потенциал металлического образца, опущенного в жидкость, содержащую кислород, дают перегиб при величине тока, достаточной, чтобы обеспечить полную катодную защиту. По поводу изменения кривой в этой точке были высказаны некоторые соображения. При рассмотрении этой работы читателю становится ясно, что она представляет чисто научное исследование и что она не имела целью разработать способ защиты; было также отмечено, что случай железа менее прост по сравнению с другими металлами. Тем не менее люди, практически интересующиеся катодной защитой, начинают использовать перегиб, который они находят на кривых ток — потенциал, полученный на эксплуатирующемся трубопроводе или конструкции, как указание достижения защитного тока; при этом получают иногда хорошие результаты, иногда же критерий оказывается неверным.

Имеются различные соображения, почему метод в своей первоначальной форме является неподходящим для эксплуатирующихся труб и конструкций. Одним из сильных возражений является то, что в практике различные части конструкций будут размещены на разных расстояниях от анода. Мы можем рассматривать такие различные части, как отдельные катоды множества элементов с разным внутренним сопротивлением, соединенные параллельно с источником электродвижущей силы. Каждый такой элемент будет давать различные кривые ток — потенциал. Может оказаться, что каждая отдельная кривая будет показывать отчетливый перегиб, однако перегибы будут иметь место в различных точках на разных кривых; таким образом, общая кривая, полученная путем сложения кривых различных элементов вместе, будет показывать размытый перегиб на кривой ток — потенциал. Точка, где изменение характера кривой выступает наиболее отчетливо, будет говорить о том, что большая часть конструкции защищена подобающим образом, однако инженер хотел бы знать ток, при котором все части являются защищенными. Недавние лабораторные работы в Эмеривилле дали возможность предположить, что такой ток отвечает точке на суммарной кривой, где она после перегиба

<sup>1</sup> Если форма эквипотенциальных поверхностей в земле достоверно известна, то расчет возможен. Однако формы, полученные на основе небольших по масштабу лабораторных работ, проведенных без учета требований пространственного анализа, могут вводить в заблуждение. Форма эквипотенциальных поверхностей и электрические силовые линии в двух геометрически подобных элементах, из которых один больше другого в  $N$  раз, не будут одними и теми же, если элементы заполнены одинаковой жидкостью. Для получения одинаковой формы удельная проводимость должна быть изменена также в  $N$  раз [80].

<sup>2</sup> Статья Бианки может быть рекомендована тем, кто интересуется научными основами защиты. К сожалению предлагаемый им критерий, хотя в основном правильный, тем не менее мало применим к условиям почвы. Он показал, что если щуп зонда перемещать по прямой линии, соединяющей локальный катод защищаемого образца с внешним анодом, потенциал будет постепенно падать, если образец полностью защищен. Если протекающий ток слишком слаб для полной защиты, то потенциал сначала будет расти (вследствие влияния локального катода) и затем падать (при приближении к внешнему аноду). См. стр. 809.

вновь переходит в прямую, — тем самым предложен способ определения необходимой величины защитного тока. Читатель должен изучить первоначальные работы и составить себе свое мнение. Первоначальные работы чисто научного характера были описаны Эвансом, Баннистером и Бриттоном. Попытки показать ограничения в использовании критерия для практических проблем были сделаны Бриттоном и позднее Эвансом, тогда как более применимый критерий, полученный в Эмеривилле, был найден Хейкоком. Влияние температуры на катодную защиту рассмотрено Хойем и Козном [81].

**Расположение анодов или анодных заземлений.** Когда используются схемы с наложением внешнего тока, то достаточно иметь несколько больших по размеру анодных заземлений, расположенных на некотором расстоянии от трубопровода так, чтобы растекание тока было совершенно одинаково на всей длине. Если поблизости не имеется трубопроводов или конструкций из других металлов, то такая схема имеет очевидные преимущества и позволяет контролировать степень поляризации трубопровода во время эксплуатации с помощью медносульфатного электрода. Провод от медного стержня электрода должен быть соединен с одной клеммой потенциометра или вольтметра с высоким входным сопротивлением, другая клемма которого соединяется гибким проводником с трубопроводом в любом доступном месте. Для измерения потенциала электрод затем помещают в различных точках почвы вдоль трубопровода, и ток, текущий между анодным заземлением и трубопроводом, изменяют до тех пор, пока потенциал на всех участках трубопровода не станет ниже соответствующего уровня ( $-0,85$  или  $-0,95$  в по отношению к насыщенному медносульфатному электроду). При измерениях должны приниматься во внимание источники упомянутых выше ошибок; если в величину измеряемого потенциала включается величина падения потенциала за счет сопротивления между анодным заземлением и трубой, то измеренный потенциал будет неверным; это более вероятно, если сопротивление участка почвы между носиком электрода и оголенным участком на трубе составляет значительную часть от общего сопротивления между трубой и анодным заземлением.

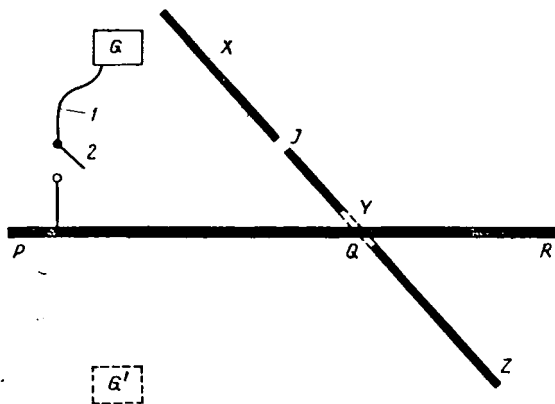
Когда в качестве анодов используются магниевые (или цинковые) блоки или стержни, то они расставляются с небольшими промежутками вдоль трубы, хотя иногда для достаточного понижения потенциала может хватать десятка анодов на милю. Расстояние между анодом и трубой может быть меньше, чем в схемах с наложением внешнего тока, и в тех случаях, где по каким-либо соображениям магниевые аноды располагаются близко от трубы, требуется известная осторожность при измерении потенциала, чтобы избежать уже упомянутой ошибки. Другим серьезным вопросом является расположение магниевых анодов. Может быть, следовало бы вначале провести изыскания по выяснению мест, в которых при отсутствии защитного тока будут возникать катодные и анодные участки, и главным образом для обнаружения тех мест, где проявляется катодная или анодная реакция. Если труба близко подходит в каком-либо месте к поверхности земли, то катодный процесс может концентрироваться в этом месте; в таком случае лучше всего помещать магниевый анод возможно ближе к этому месту, чтобы ток, который в противном случае должен был бы течь между небольшим катодом и многочисленными анодными участками, разбросанными вдоль всей трубы, направлялся к магниевому аноду, который ближе к катоду и создает большую электродвижущую силу. Если, с другой стороны, анодная реакция локализуется на участках трубопровода, соприкасающихся с солевыми отложениями в почве, то магниевый анод должен быть расположен близко к трубе с тем, чтобы ток, который в ином случае тек бы к этому месту от многочисленных широко разбросанных катодов, теперь бы направлялся к магнию.

**Катодная защита свинца.** Описанные выше методы защиты не только применимы к стали, но и являются эффективными для свинцовых оболочек

кабелей. В Великобритании 100 секций телефонного кабеля сейчас защищены магниевыми анодами и имеются 72 схемы с наложением внешнего тока [82].

Для полной защиты свинца защитный потенциал отличается от такового для железа. Комптон считает, что этот потенциал должен быть на 0,1 в отрицательнее потенциала свинца в почве при отсутствии тока; для большинства почв потенциал составляет около  $-0,7$  в по отношению к насыщенному медносульфатному электроду [83].

**Взаимодействие.** Предположим (фиг. 66), что система с наложением внешнего тока с большим анодным заземлением  $G$ , помещенным далеко от трубы для лучшего растекания тока по всей ее длине предназначена для защиты трубы  $PQR$ . Если теперь случайно окажется, что другая труба (или кабель)  $XYZ$  проходит под некоторым углом к трубе  $PQR$ , то совершенно ясно, что часть тока может течь через почву между  $G$  и  $X$ , затем вдоль  $XYZ$  к  $Y$  и, наконец, снова через почву к точке  $Q$  на трубе  $PQR$ . Следствием этого будет являться защита конца  $X$  и увеличение коррозионного разрушения участка  $Y$ ; при преждевременной перфорации, наблюдающейся в точке  $Y$ , владелец трубопровода  $XYZ$  будет иметь законные претензии к владельцу трубопровода  $PQR$ . Более того, если в стыке, т. е. в точке  $J$ , будет плохой электрический контакт, то часть тока, переходящая в почву из этой точки, будет вызывать разрушение анодного участка этого стыка.



Фиг. 66. Влияние катодной защиты, приложенной к трубопроводу  $PQR$ , на возможную коррозию трубопровода  $XYZ$ .

Само собой возникают два способа устранения таких последствий. При согласии владельца трубопровода  $XYZ$  для предупреждения коррозии участка  $Y$  две трубы должны быть соединены в точках  $YQ$ . Однако здесь возможны два возражения. Фактический ток, проходящий по трубопроводу  $XYZ$ , значительно возрастет при таком соединении и будет в еще больших масштабах увеличивать коррозию анодного участка на стыке  $J$ . Затем, стоимость электроэнергии для владельцев трубопровода  $PQR$  будет завышена, так как маловероятно, чтобы владелец трубопровода  $XYZ$  охотно оплачивал некоторую долю.

Аналогичным положением будет, если анодное заземление поместить в точке  $G'$  вместо  $G$ . Для двухмерного пространства такое предложение кажется разумным. Однако в ряде случаев преимущества могут оказаться слабыми. Предположим, что верхняя часть грунта, в которой расположены  $G$  и  $XYZ$ , является относительно сухой, ниже же почва сильно увлажнена; в основном сопротивление движению тока будет создаваться на вертикальном участке по направлению к  $G$  и к точкам на трубопроводе  $XYZ$ ; там, где ток проходит через влажный район, сопротивление низкое и ток может растекаться во всех направлениях; увеличение сопротивления между анодным заземлением и голыми участками на трубопроводе  $XYZ$  в этом случае не может быть сильно изменено путем увеличения расстояния по горизонтали между ними.

Один из методов испытаний, часто рекомендуемый для обнаружения разрушительного воздействия на трубопровод  $XYZ$  катодной защиты, приме-

ненной к трубопроводу *PQR*, основан на выяснении мест, где потенциал различных точек трубопровода *XYZ* подвержен сильным изменениям в моменты включения и отключения рубильником защитного тока. Однако результаты таких измерений иногда ставят в тупик даже экспертов. В простом случае двух трубопроводов правильное использование электрохимических принципов может разрешить соответствующие трудности, однако эта проблема в странах, где имеется запутанная сеть магистралей, служащих для различных целей, сильно отличается от простого пересечения трубопроводов в пустынном месте.

Естественно, применение большого числа магниевых анодов, помещенных близко к трубопроводу, будет вызывать меньший риск взаимодействия между собой защищенных трубопроводов, чем использование небольшого числа анодных заземлений, размещенных на некотором расстоянии при использовании схемы с наложением внешнего тока. Идеальной схемой, кажется, будет непрерывный магниевый анод, уложенный на близком расстоянии вдоль трубопровода. На практике использование магниевой ленты (первое, что привлекает к себе внимание) оказалось несовершенным вследствие повреждений и дороговизны, связанной с поддержанием и обновлением протектора. Ленточные магниевые аноды пригодны для некоторых специальных случаев [84].

Для уменьшения разрушительного влияния взаимодействующих трубопроводов очень существенной является кооперация между различными заинтересованными сторонами, ведающими энергетикой, светом, газом, водой, телефоном и транспортом. Целесообразным и желательным является создание регионального комитета, состоящего из всех заинтересованных сторон. Там, где такая кооперация является хорошей, трудности часто, к удивлению всех, преодолеваются. Такой случай описан Миллером [85].

В 1953 г. был образован Английский объединенный комитет для координации работ по катодной защите подземных конструкций. Его деятельность описана в брошюре «Катодная защита подземных конструкций», изданная Эткинсом [86].

**Катодная защита танков.** Внутреннюю поверхность трубопровода часто защищают катодно; редко, однако, катодная защита является эффективной для защиты танков с водой, причем она используется либо как основная защита от коррозии или как дополнение к защите лакокрасочным покрытием поверхности. В этом случае краска должна быть стойкой к щелочи, по крайней мере, если вода содержит натриевые соли. Так как нежелательно вводить в воду тяжелые металлы, то в таких случаях более предпочтительным является графит, чем сталь, при использовании схемы с наложением внешнего тока, и преимущественно магний, а не цинк, при использовании саморастворяющихся анодов; имеются сомнения по поводу того, будет ли давать цинк достаточную защиту в некоторых водах, ибо в горячих водных системах он действительно может стать катодным по отношению к стали (стр. 195). В зимнее время целесообразно, для уменьшения возможности разрушения хрупких графитовых анодов сжатия льдом, вынимать их из танков.

Применение магниевых анодов для защиты танка с сырой нефтью, содержащей воду, описано Грейвисом [87].

**Катодная защита в особых условиях.** Катодная защита корпусов кораблей рассматривается на стр. 276, а кабельных оболочек — на стр. 270. Особые случаи применения катодной защиты рассматриваются в многочисленной литературе [88].

## КОРРОЗИЯ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОВОДОВ

**Введение.** Обработка воды перед вводом ее в трубопровод уже рассматривалась на стр. 152, на стр. 260 упоминались некоторые покрытия для защиты от коррозии внутренних поверхностей. Коррозия внутренних стенок трубо-

провода вероятно там, где пренебрегают обработкой воды и где защитные покрытия являются тонкими и несплошными. Некоторые воды вызывают не только коррозию чугуна и стали, но и значительное закупоривание трубы вследствие образования ржавчины. Удлиненной формы бугры, окрашенные в цвет ржавчины, заполненные черным веществом, покрывают поверхность. В типичном случае, описанном Бейлисом, труба на две трети заполнилась ржавчиной в течение 50 лет, причем коррозия проникла на половину толщины стенок трубы. В общем случае под каждым питтингом имелся бугорок.

Хотя образование бугорков часто связано с микробиологическим воздействием, последние могут образовываться и чисто электрохимическим способом, как это рассмотрено на стр. 114. Вначале коррозионный процесс может начаться с небольших точек (по-видимому, в трещинах в окалине, если она не была удалена), затем возникает выпуклый мембранообразный пузырь, вытянутый в направлении течения воды, благодаря чему ясно видны участки, на которых преобладают соли железа с анодов либо щелочная жидкость с катодов.

Однако, если основным механизмом разрушения является электрохимический, то мы должны бы получить пустые пузыри, тогда как фактически они чаще всего заполнены магнетитом или другими соединениями железа; более того, электрохимический процесс должен бы затухать вследствие образования пленки ржавчины на катодной поверхности вне пузыря. По всей видимости, небольшое количество кислорода проникает через тонкую стенку пузыря внутрь и окисляет частично ионы двухвалентного железа до трехвалентного состояния, при этом очень быстро достигается предел растворимости магнетита и, следовательно, либо магнетит, либо другое железо-железистое соединение будет выпадать в осадок, регенерируя кислоту (серную, если  $\text{SO}_4^{--}$  является основным анионом), которая, действуя далее на металл, будет приводить к образованию новых солей закисного железа. Это, в свою очередь, опять вызовет появление кислоты, и хотя из соображений, приведенных на стр. 114, регенерация не будет продолжаться неограниченно долго, новые порции кислоты могут образовываться столь долго, покуда в воде содержится кислород. Хотя кислород может быть желательным компонентом воды, содержащей в качестве главной составляющей бикарбонат кальция, поскольку он будет способствовать растворению известковой пленки, присутствие кислорода, по-видимому, будет нежелательным в воде, содержащей натриевые соли.

Торнхилл в лабораторных опытах по исследованию образования бугорков в проточной воде нашел, что наибольшее число пузырей образуется при воздействии синтетической воды, содержащей  $20 \cdot 10^{-4}\%$  бикарбоната натрия и  $16 \cdot 10^{-4}\%$  сульфата кальция. Воды, содержащие только сульфат кальция или магния, вызывают общее ржавление без образования бугорков. В общем распределение коррозионных очагов в жидкости, содержащей кальций или натрий, остается почти таким же, если ион  $\text{SO}_4^{--}$  заменить хлор-ионом [89]. По вопросу образования туберкул см. в литературе [90].

**Микробиологическая коррозия и блокировка.** Некоторые из худших случаев блокировки труб связаны с «железными» бактериями, главным образом *Gallionella ferruginea*, организмами, которые получают необходимую для их жизнедеятельности энергию в результате процесса окисления железа из закисного в окисное состояние; растворимые соли двухвалентного железа окисляются и образуют гидратированную окись железа — ржавчину, оседающую на оболочках бактерий. Эта масса ржавого материала, засоряющего трубы во внешних слоях, представляющих собой остатки отмерших организмов, не имеет ясно выраженного строения. Однако внутренние слои, примыкающие к металлу, при рассмотрении их под микроскопом обнаруживают характерную структуру живых организмов. Еще ниже, совсем близко

к поверхности металлической стенки, которая часто покрыта питтингами или изрыта, иногда могут быть найдены сульфиды, что связано, вероятно, с деятельностью сульфатовосстанавливающих бактерий.

Развиваются две основные теории. Олсен и Цибальский считают, что когда образуется небольшое количество солей железа вследствие разрушения анодных участков (по-видимому, любые участки, защищенные от доступа кислорода), то организмы превращают их в гидрат окиси железа, и эта поверхность становится еще более защищенной от доступа кислорода. Таким образом, разрушение, начавшись однажды как результат работы пар дифференциальной аэрации, вскоре становится энергичным; аэрация воды ускоряет коррозию. Хотя рассмотренный механизм часто приписывается жизнедеятельности бактерий, однако такой же результат может получиться и при их отсутствии [91].

Батлен, однако, считает, что когда начинается коррозионный процесс, превращение солей железа в гидрат окиси железа приводит к образованию анаэробных условий в нижних слоях продуктов коррозии, которые являются благоприятными для развития сульфатовосстанавливающих бактерий. Таким образом, на стадии, когда и разрушение и засорение канала происходит очень быстро, сульфатовосстанавливающие бактерии ответственны за коррозионное разрушение и железные бактерии — за образование объемистого материала, создающего сопротивление движению потока воды [92].

Эта точка зрения подтверждается при рассмотрении труб, подвергшихся разрушению. Ржавчина на них содержит большое количество сульфидов и сульфатовосстанавливающих бактерий в нижних, примыкающих к металлу, слоях, однако во внешних слоях сульфиды отсутствуют. Некоторые затруднения наблюдаются при установлении механизма разрушения на трубах, которые внезапно разрушились, так как осмотр повреждения обычно имеет место спустя продолжительное время, когда труба уже перестала выполнять свои функции. Однако осмотр только что открытых труб, проведенный Теддингтонской лабораторией, дает определенные доказательства существования микробиологической коррозии [93].

Теория Батлена, которая кажется более вероятной, предусматривает и второй случай совместного действия двух видов бактерий. Примером может служить разложение мешочной ткани бактериями, разрушающими целлюлозу, и создание, таким образом, питательной среды для более разрушительных бактерий типа сульфатовосстанавливающих.

Нанесение толстого покрытия на внутренние стенки труб для защиты от образования железистых солей должно эффективно защищать от засорения соединениями железа, если только вода, поступающая в трубу, не содержит железа. Обычные покрытия дают недостаточно хороший эффект. В одной ранней статье Брауном описано, как железз в воде, удерживаемое в растворе органическими кислотами, могло образовывать илообразную массу вследствие бактериального воздействия даже на трубах, покрытых смолой. Наилучшим способом, предупреждающим такое разрушение, была признана нейтрализация кислоты с последующей фильтрацией. Паркер описывает разрушение нагревательных змеевиков на заводе по обработке сточных вод, где было установлено, что бактерии удаляют углеводородные составляющие из каменноугольных красок; наиболее подходящими для этого случая покрытиями являются виниловые краски с алюминием в качестве пигмента [94].

**Применение цемента для трубопроводов.** Облицовка из цемента может делаться центрифужным способом или путем использования опалубок. Большие каналы, подобные Катскильскому, облицовываются после монтажа; в книге Спеллера приведен снимок, изображающий шестерых мужчин в канале, производящих его облицовку смесью песка и портландцемента (1 : 2) на толщину до 50 мм; после 18 лет службы облицовка была



найдена в хорошем состоянии, металл защищался от коррозии хорошо. Цементированная водная магистраль в Норфольке, Виджинии, имела после 20 лет службы первоначальный вид, в то время как в необлицованной чугунной магистрали, пропускавшей ту же воду, вследствие значительного образования ржавчины полезный диаметр трубопровода уменьшился на 25% (и пропускная способность, вероятно, на 44%<sup>1</sup>), причем глубина питтингов превышала половину толщины стенок. Спеллер добавляет, что этот и другие эксперименты являются настолько благоприятными, что использование цементной облицовки для чугунных магистралей стало теперь общепринятой в условиях воздействия коррозионно-агрессивных вод. Он описывает также метод стыковки труб, полученных с завода с уже готовой облицовкой [95]. Пропускная способность трубопровода, облицованного изнутри цементом, незначительно меняется со временем; таким образом, при проектировании внутренний диаметр следует брать меньше, чем в случае трубопроводов, имеющих защитные битумные покрытия. Защита металла от коррозии частично может быть обусловлена влиянием щелочи вследствие выделения извести из цемента в процессе твердения; некоторое увеличение жесткости воды в этот момент является невысоким и, по-видимому, носит временный характер. Частично железо в виде гидроокиси образуется на стенках, но оно не ослабляет защитных свойств покрытия.

Применение покрытий из пластиков для защиты внутренней поверхности рассматривается Уаттсом [96]. Разрушение медных труб под действием карбонатных осадков рассмотрено на стр. 119.

#### КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА КОНСТРУКЦИЙ ДРУГОГО ТИПА, УЛОЖЕННЫХ В ГРУНТ, ПОГРУЖЕННЫХ В ВОДУ ИЛИ ЗАКЛЮЧЕННЫХ В ЦЕМЕНТ

**Коррозия в морской воде.** Стальные конструкции, эксплуатирующиеся в морской воде, часто защищают лакокрасочными покрытиями. Антикоррозионные и противообрастающие лакокрасочные покрытия для судов обсуждаются в главе XIV. Некоторые материалы обычно применяются в морской воде в неокрашенном состоянии. Недавние испытания в одном порту (Калифорния) дали совершенно неожиданные результаты. Из испытанных материалов наибольшую стойкость показал свинец. На монель-металле под морскими организмами наблюдалась питтинговая коррозия, в то время как на испытанных алюминиевых сплавах тоже развивались питтинги, которые в одном случае встречались преимущественно вдоль царапины и достигали за 30 месяцев максимальной глубины в 1,75 мм (при средней глубине в 1,30 мм). Питтинги имелись также на нержавеющей стали, но на меди они отсутствовали. На образцах из магниевых сплавов в процессе коррозии образовывались сквозные отверстия [97].

**Коррозия судов, вызываемая блуждающими токами.** Стальные суда и морские причалы подвергаются значительной коррозии, вызываемой блуждающими токами, и для катодной защиты их используются схемы с наложением внешнего тока; принципы защиты подобны применяемым для защиты трубопроводов, однако уместно рассмотреть эти вопросы в настоящей главе.

При достройке только что спущенного на воду корабля он обычно стоит у причала бассейна (мокрый док); для производства сварочных работ от подстанций или генераторных установок, расположенных на берегу, на судно подают электрические кабели (и также для освещения, так как судовой динамомашины еще не имеется). При сварочных работах один полюс кабеля подсоединяют к корпусу, в то время как другой соединяют с электродом. Если в электрическую цепь включено только одно судно, то страшного еще ничего нет. При двух судах, подсоединенных к одной и той же цепи, корпуса их,

<sup>1</sup>  $1 - (34)^2 = 0,44$ .

за редким исключением, не будут иметь одинакового потенциала и между судами потечет сравнительно большой ток, приводящий к коррозии того корпуса, который является анодом. Если корпуса обоих судов были освобождены от краски и окалины, коррозия будет в этом случае равномерной и неопасной; на практике суда всегда окрашены, и коррозионное разрушение будет концентрироваться в местах случайного повреждения лакокрасочного покрытия — царапины, сделанные во время спуска судна, или голые места, где поверхность корпуса контактируется с блоками и со спускными приспособлениями. На металле вследствие коррозии быстро образуются борозды. Внешний вид коррозионного разрушения является настолько характерным, что позволил однажды мастеру верфи заметить: «Вид такой же, какой получается иногда при срыве зубила».

Можно было думать, что соединение обоих судов между собой толстым медным кабелем должно было устранить коррозию; однако, хотя медь и является лучшим проводником по сравнению с морской водой, поперечное сечение участка воды настолько огромно, что ощутимая часть тока может еще проходить по морской воде, приводя к разрушительным результатам. Единственным путем для избежания такого разрушения является изменение электрической схемы таким образом, чтобы получить элемент судно | вода | судно; в общем, сделать это нетрудно. Случаи такого типа известны автору и, пожалуй, подробно описаны Хадсоном [98].

**Катодная защита судов.** Катодная защита сейчас применяется в различных флотах, особенно для законсервированных (неподвижных) судов; для подвижных судов имеются различные мнения по поводу применения такой защиты. Системы защиты, используемые в военно-морском флоте Канады, опубликованы несколько лет назад Бернардом и Кристи. Методы, примененные в британском флоте, опубликованы Креннелом. Джиссоу описывает катодную защиту военно-морского флота США [99].

Проведенные испытания многочисленных типов протекторов, по-видимому, позволяют считать наиболее подходящими протекторы из магниевых сплавов, которые применяются обычно для защиты трубопроводов. Эти аноды прикрепляются к корпусу, по крайней мере для небольших судов; при конструировании способов крепления следует обратиться к оригинальным работам. Магний обычно не подходит для использования в пресной воде.

В одной русской работе считают, что алюминий-цинк-кальциевый сплав, в котором кальций встречается в виде  $Al_3Ca$ , обладает большими возможностями; по-видимому, гидроокись кальция, образующаяся при растворении протектора и обладающая щелочной реакцией, предупреждает его пассивацию. Испытания показали, что в условиях, когда магниевые протекторы стандартного размера полностью растворились за 25—30 дней, протекторы из нового сплава за удвоенный промежуток времени<sup>1</sup> растворились только на 8—10%. Испытания в Черном море подтвердили выводы, сделанные из лабораторных исследований [100].

Имеется много высказываний в пользу применения для больших судов или группы судов катодной защиты, снижающей разрушение лакокрасочного покрытия. Они не только дешевы, но очень разнообразны и легко контролируются. Графитовые аноды, несмотря на свою хрупкость, могут быть помещены в углублении корпуса или киля и, таким образом, устраняется поломка их и в то же время они не мешают обтеканию воды. С успехом применяется платина или серебро, покрытое платиной, испытываются также титановые аноды с платиновым покрытием (стр. 265). Стальные аноды, несмотря на необходимость периодической их замены, иногда более удобны,

<sup>1</sup> Однако сомнительно, чтобы магниевый сплав или цинк, использованные для сравнения с новым сплавом, обладает таким составом, который мог бы быть принят для практического использования в Великобритании (по отношению к магниевым сплавам это мнение подерживает Хиггинс [101]).

чем хрупкий графит. Многообещающим анодным материалом является свинцовый сплав, который может быть выдавлен любой формы и, таким образом, большие участки могут быть защищены простым электрическим соединением — значительное преимущество при монтаже; применяемый сплав содержит 1% серебра и 6% сурьмы. Детали этой схемы, которая включает в себя автоматическое регулирование потенциала, разбираются в работе [102].

Обычно рекомендуется потенциал корпуса поддерживать на уровне от  $-0,80$  до  $-0,85$  в по отношению к хлорсеребряному электроду (фиг. 64, б, стр. 246). Электрохимические основы защиты в этом случае те же, что и при защите трубопроводов. Применение высоких плотностей тока имеет некоторые преимущества для образования известкового слоя, который позволит обеспечить защиту позднее при более низких плотностях тока; в морской воде содержится достаточное количество бикарбоната кальция для образования такой пленки на катоде. Магниево-соли, присутствующие в значительных количествах, могут также играть некоторую роль, образуя пленку гидроокиси магния, которая обеспечивает образование хорошо сцепляющегося защитного слоя (стр. 91) <sup>1</sup>.

Шикор нашел, что добавка солей магния к раствору хлористого натрия сильно уменьшает разрушение, особенно с увеличением продолжительности испытания. Тем не менее оказывается, что карбонат кальция, встречающийся в известковой пленке, образуется на катодно защищенной поверхности в большей степени, чем соединения магния — как показано исследованиями Улановского [104].

Главным возражением, выдвинутом против катодной защиты, когда она впервые была испытана на судах, было то, что катодно образующаяся щелочь делает лакокрасочное покрытие мягким или рыхлым. Вскоре было найдено необходимым в тех местах, где магниевый анод присоединялся к корпусу, производить окрашивание каким-либо щелочестойким материалом; обычно лакокрасочное покрытие в этом районе быстро отслаивается. Постепенно было признано, что, какой бы ни был источник тока, — корпус судна должен полностью иметь лакокрасочное покрытие щелочестойкого характера; многие типы лакокрасочных покрытий на основе синтетических смол (винил, полистирол, эпоксидные смолы) стойки к воздействию щелочи и, несомненно, будут введены и другие покрытия [105].

В главе XIV было отмечено, что преимущества за щелочностойкими лакокрасочными покрытиями, используемыми в морских условиях, остаются даже тогда, когда катодная защита и не предполагается. Много лет назад автор показал, что капля соленой воды, нанесенная на окрашенную стальную поверхность, быстро разрушает периферийную катодную зону, если только не было устранено образование щелочи и если не применялся щелочестойкий лак. Следовательно, используется катодная защита или нет, применение красок, чувствительных к воздействию щелочи, в соленой воде нежелательно, для этих целей следует выбирать щелочестойкие краски [106].

## КОРРОЗИЯ СТАЛИ, ЗАДЕЛАННОЙ В БЕТОН

**Введение.** Применение бетона и других растворов для защиты внутренних или наружных поверхностей трубопроводов рассматривалось на стр. 253, 274, однако большое число типов стальных конструкций, заделанных

<sup>1</sup> При катодной защите в чистом растворе хлористого натрия, свободном от соединений кальция, гидроокись натрия, образующаяся как продукт катодной реакции, играет такую же роль, что и известковая пленка при условии, если гидроокись натрия никуда не уходит. В лабораторных условиях автор однажды нашел, что защита вертикального стального цилиндра могла осуществляться при меньших плотностях тока, вопреки увеличению площади, когда на поверхности была сделана винтовая нарезка, так как углубления удерживали раствор гидроокиси натрия [103].

в бетон, требует дальнейшего рассмотрения. Эти конструкции включают в себя заделанные в бетон стальные фермы для строительства и бетон, армированный стальными прутьями или проволокой. Вследствие плохих прочностных свойств существует опасность разрушения бетона из-за температурных перепадов, объемных изменений, приложенных напряжений и тому подобное.

Из чисто механических соображений вытекает, что бетон, в котором напряженная стальная арматура сообщает ему сжимающие напряжения, обладает явными преимуществами. Этот так называемый предварительно напряженный бетон получил известность, например, в строительстве резервуаров, в производстве труб. Такой метод следовало бы далее подразделять на способ предварительного нагружения и способ последующего нагружения в соответствии с тем, приложены ли напряжения к стали до или после схватывания бетона. Существуют два метода передачи напряжения от стали к бетону, которые приводят к сжатию последнего. При использовании способа последующего нагружения к сконструированным соответствующим образом опорным плитам под прямым углом присоединяется проволока; при создании в проволоке напряжений бетон фактически становится сжатым. Обычно проволока проходит через каналы в бетоне и пространство между обоими материалами затем заполняется цементным раствором, в дальнейшем между проволокой и раствором возникают напряжения. При использовании способа предварительного напряжения передача напряжений зависит, по крайней мере частично, от степени шероховатости стальной поверхности. Испытания Копенгагена показали, что механическая связь в случае использования гладкой поверхности менее удовлетворительна, чем в случае ржавой поверхности, она даже еще хуже в случае использования поверхности с окалинной. Некоторые спецификации запрещают использовать сталь с ржавчиной или пленкой окалин для армирования, однако имеются сомнения, что такие предписания всегда соблюдались, тем более образования ржавчины нельзя избежать в условиях сборки; понятно, что некоторые инженеры поощряют применение ржавой поверхности после удаления рыхлой ржавчины, что улучшает связь. Но это мероприятие, каковы ни были бы его механические преимущества, вводит опасность химического разрушения. Однако связь не зависит единственно от шероховатости поверхности. По мере того как напряжения в стали ослабевают и длина проволоки уменьшается, а диаметр слегка возрастает, сжимающие напряжения в радиальном направлении будут улучшать связь. Образование свежей ржавчины должно, по-видимому, также улучшать связь благодаря увеличению объема, однако это не является здоровым способом получения передающихся напряжений.

**Защитный характер цемента.** Сталь с чистой поверхностью, заключенная в бетон из портланд-цемента без добавочных солей, обычно остается блестящей и не подвергается разрушению, как это было показано исследованиями в лаборатории, а также наблюдениями за зданиями, разобранными после многих лет службы. Такая стойкость главным образом связана со щелочью, освобождающейся в процессе схватывания цемента, однако не исключено, что и другие составляющие цемента принимают участие в процессе торможения. Пассивность стали сохраняется (все-таки не в присутствии хлоридов), даже если сталь подвержена воздействию блуждающих токов. Пассивность стали, обусловленная цементом, может быть связана (если поверхность ее блестящая и чистая) с тем, что цемент повсюду тщательно примыкает к стали. При имеющихся ржавых пятнах, содержащих закисные соли железа, которые будут связывать щелочь или другой ингибитор, диффундирующий через ржавчину к металлу, существование небольших анодных и больших катодных участков, кажется, вызывает некоторый риск. Сомнительно, чтобы они часто были причиной растрескивания, однако вопрос заслуживает исследования в лабораторных и полевых условиях. Опасность будет еще больше, если ржавчина содержит сульфаты или хлориды.

**Влияние хлоридов.** Если из-за конструкции или случайного присутствия хлоридов в бетоне пассивность может нарушиться, то при взаимодействии появившихся вследствие анодного растворения хлоридов железа со щелочью в бетоне образуются продукты, занимающие большой объем и вызывающие высокие напряжения, которые достаточны для растрескивания бетона [107].

В начале столетия многие случаи разрушения были зарегистрированы как результат влияния блуждающих токов на коррозию стали в бетоне; в одной электрохимической мастерской, где применялся солевой раствор, балки, на которых покоился пол, потеряли почти всю свою прочность, бетон под влиянием внутренних напряжений разрушился и сталь, таким образом, сильно прокорродировала.

В этот период, когда блуждающие токи в земле многих американских городов, как было известно, были весьма распространены (в 1903 г. было найдено, что одна 6-дюймовая труба в Бруклине пропускала через себя ток в 70 а), безопасность высоких зданий вызвала опасения, и поэтому особое внимание обращалось на состояние стали и бетона каждый раз при разборке какого-либо здания. В обследовании, проведенном в 1913 г., найдено, что коррозия встречалась только в случаях, когда в цементе находилось достаточное количество хлоридов; уверенности в том, что в большинстве этих случаев значительную роль играли блуждающие токи, не было [108].

Скарпа нашел, что железо, погруженное в цементно-песочный раствор, свободный от хлоридов, практически не подвергается коррозии, однако в таком же растворе с 1% хлористого натрия железо сильно корродирует только в местах доступа к нему кислорода и атмосферной влаги. Скарпа решил, что опасность локальной коррозии имеет место в трещинах или там, где цементный раствор является пористым; на железе, частично погруженном в цементный раствор, обычно развиваются такие же коррозионные пятна, которые возникают при действии пар дифференциальной аэрации. Когда к железу в бетоне подается переменный ток, то серьезная коррозия его наблюдается, если присутствуют хлориды, в противном случае коррозия отсутствует, разрушение приобретает форму питтингов, покрытых до некоторой степени объемистым окислом [109].

Мейджи, исследуя стальные прутья, заключенные в бетон и зарытые в землю, не обнаружил влияния приложенного переменного тока, однако постоянный ток в 25 в вызывал коррозию и растрескивание бетона, если почва содержала сульфат; он рекомендовал вводить асфальт между грунтом и бетоном или между бетоном и сталью [110].

Большая часть ранних случаев коррозии, вызванных хлоридами, связывалась с присутствием хлористого натрия, который иногда умышленно добавлялся к цементу или бетону для предупреждения замерзания. В более поздние годы во многих странах к бетону добавлялся хлорид кальция, ускоряющий рост прочности, однако сейчас в связи с использованием предварительно напряженных конструкций или цементного раствора, применяемого для заполнения каналов, через которые пропущена проволока в конструкциях с последующим нагружением, применение хлорида кальция не рекомендуется. Это изменение мнения стало широко распространяться после того, как в Риджайни (Канада) имело место серьезное разрушение предварительно напряженных труб — случай, рассмотренный Эвансом [111].

В своем полезном обзоре по коррозии стали в контакте с бетоном Хелстед приводит небольшой абзац по вопросу о предварительно напряженном бетоне, где говорится: «По-видимому, желательно устранить использование хлорида кальция в бетоне, напрягаемом с помощью тонкой проволоки». В отношении использования способа пропаривания вместе с хлоридом кальция, который был раскритикован, он говорит: «Вне сомнений, повышенная температура может увеличить скорость коррозии стали, однако нет особых причин думать, что начальная коррозия является прогрессирующей».

Много полезной информации было собрано Эвансом (см. выше), Гамильтоном, Джонсом, Пироттом [112]. Однако дальнейшие сведения о предварительно напряженном бетоне, содержащем хлорид кальция, являются очень нужными. Исследования по этой проблеме проводятся на исследовательской станции по строительству в Уотфорде, а также в лаборатории по испытанию и исследованию материалов в Цюрихе. Отчеты следует изучить, когда они появятся.

Допустим ли хлорид кальция в бетоне, окружающем «ненапряженную» сталь, — это проблема, по которой мнения различны. Нужно помнить, что обычно сталь будет подвергаться в процессе службы напряжениям, даже когда она не является предварительно или после напряженной.

Опыты с охлаждающими рассолами подтвердили, что хлорид кальция менее коррозионноагрессивен, чем хлористый натрий, вероятно, потому, что катодный продукт (гидроокись кальция или, в некоторых случаях, карбонат кальция) является менее растворимым. Думали, что в цементных растворах, содержащих хлорид кальция, активность  $\text{Cl}^-$  уменьшена до безопасного уровня благодаря образованию комплексных ионов, однако никаких физико-химических исследований этих систем, кажется, не было проведено. В других системах, для которых образование комплексов изучалось в лаборатории, в основном было найдено, что комплексы являются более или менее диссоциируемыми. Следовательно, к аргументам, основанным на образовании комплексов, следует в данный момент подходить пока с осторожностью. Такие наблюдения, которые были отмечены, не всегда полностью согласуются. Буковики лабораторным путем нашел, что цемент, содержащий хлорид кальция, вызывает ржавление в таких условиях, где тот же цемент без хлорида не дает коррозии. Однако в опытах Мюллера с бетонными блоками, содержащими металлические бруски, экспонировавшимися в открытой атмосфере и в наполнину погруженном состоянии в реку, не было найдено разницы в коррозионном поведении блоков с хлоридом кальция или без него. Есть надежда, что опыты на исследовательской станции по строительству (упомянутой выше) разрешат эти противоречия. Между тем, читатель может пока изучить две статьи [113].

Даже когда хлорид не вводится умышленно в бетон, он может достигать стали, попадая из атмосферы. Это встречается, например, вблизи морского берега, особенно если бетон пористый и толщина его слоя небольшая. В дискуссии по коррозии стальной арматуры в бетонных причалах в Новом Южном Уэльсе, Мур выразил мнение, что в настоящее время бетон большей частью является пористым, потому что для получения пригодного для работы раствора в него добавляют больше воды, чем требуется для гидратации цемента.

Если количество влаги, присутствующей в порах, в эксплуатационных условиях одно и то же во всех участках бетона, прилегающих к стали, величина коррозии будет незначительной, даже если слой бетона тонкий. Если же условия не одинаковы, то возникают коррозионные токи; сталь, находящаяся в сравнительно сухом бетоне, будет являться катодом по отношению к стали, заключенной в тот же бетон, но насыщенный влагой; разность потенциалов достигает иногда 0,2 в. Толстые слои сами по себе недостаточны для предупреждения коррозии; в самом деле, блок с толщиной слоя бетона 37,5 мм может стать анодом, при соответствующей степени насыщения бетона влагой, по отношению к блоку с толщиной слоя в 6 мм. Для частично погруженной сваи погруженная часть будет анодной по отношению к сухому концу, однако процесс коррозии в принципе будет иметь место на границе этих участков.

Эти наблюдения, по-видимому, можно объяснить и на основе явления дифференциальной аэрации, но Мур не сообщает собственного мнения относительно причины изменения потенциалов [114].

Подобные повреждения, встречающиеся в Южной Африке на мостах, расположенных вблизи от берега, изучены Копенгагеном; он также критикует распространенное положение, что для полной безопасности необходима определенная толщина покрытия; он отмечает, что слой в 12,5 мм непроницаемого бетона может защищать лучше, чем слой в 50 или 75 мм проницаемой смеси. Он рассматривает различные микро- и макроэлементы, которые могут возникать и вызывать разрушение анодных участков. Там, где слой окалины на стали является не сплошным, главной причиной, вызывающей разрушение, может быть работа возникших в трещинах и порах окисной пленки микроэлементов с высоким отношением площадей катода к анодам. К небольшим участкам стали, где бетон растрескался и имеется утоньшение слоя или пористые участки, может поступать двуокись углерода и кислород; из них двуокись углерода (и двуокись серы, если она присутствует) будет нейтрализовать щелочь, образующуюся в процессе затвердевания бетона, и следовательно, приведет к образованию локального анода, в то время как кислород будет способствовать образованию катодных участков; таким образом, эти две составляющие воздуха действуют противоположно друг другу и, как показали лабораторные опыты Бэрда, превалировать будет в основном влияние кислоты; возникнет небольшой анод, окруженный большим катодом, что является особенно опасной комбинацией.

Копенгаген считает, что применение современной технологии бетонирования может дать относительно непроницаемый бетон, который «увеличит продолжительность существования большинства конструкции». Он добавляет, что «вопрос не в хорошо подготовленной спецификации, а в необходимости более тщательного наблюдения и местного контроля за ее претворением на практике» [115].

Исследование причин разрушения бетона на американском железобетонном мосту, подвергавшемся воздействию морской воды, описано Стратфуллом [116].

**Типы коррозионных разрушений в бетоне.** Предполагается, что к стали проникают хлориды или какие-либо другие коррозионноактивные агенты; такое проникновение может иметь различные причины в зависимости от обстоятельств. Если имеется достаточное количество кислорода для образования объемистой ржавчины путем взаимодействия анодных и катодных продуктов (хлориды железа и гидроокись натрия), то могут возникнуть сжимающие силы, и если в некоторых точках от стали к бетону передаются достаточные усилия, будет происходить процесс растрескивания и отслаивания бетона вплоть до появления незащищенной стали и, таким образом, это место будет разрушаться дальше. Такой механический разрыв, по-видимому, будет встречаться только после некоторого времени, необходимого для накопления сжимающихся усилий, и может быть в некоторой степени неожиданным; однако симптомы разрушения должны быть заметны еще раньше по ржавым пятнам, которые будут развиваться постепенно на наружной поверхности бетона. С другой стороны, если имеется достаточная толщина слоя, бетон сделан как следует и адгезия хорошая, здесь, кажется, нет оснований предполагать, что ржавчина будет расти (стр. 796); в таком случае разрушение будет устранено. Это, вероятно, основная причина, почему изготовление соответствующего слоя бетона часто может быть эффективным в предупреждении разрушения. Если назначением толстого слоя бетона будет только торможение диффузии солей, кислорода и других веществ вглубь, то увеличение толщины бетона будет просто отдалять тот день, когда должно начаться разрушение. Исследования по выяснению возможности образования напряжений, создаваемых ржавчиной под бетоном, необходимым толщинам и типам конструкций, наиболее подходящих для таких встречающихся случаев, являются желательными, так как эта проблема на сегодня почти не изучена. Эти исследования должны включать изучение стальных образцов, покрытых

бетоном различных толщин на разных участках и измерению коррозионных токов, возникающих в этих системах.

Когда сталь находится в сильно напряженном состоянии (положение дела не ограничивается случаями нахождения стали в предварительно напряженном состоянии или в состоянии последующего нагружения), следует учитывать возможность ее коррозионного растрескивания. Обычно структура стальной проволоки, используемой в бетоне, представляет собой грубый сорбит с включениями карбида; эта структура, как нашел Паркинс (стр. 626), подвержена коррозионному растрескиванию в растворах нитратов. Такая сталь содержит от 0,6 до 0,7% углерода и используется в двух видах: в состоянии поставки (после волочения) и термообработанная; термообработка включает в себя операции закалки и отпуска и, как полагают, увеличивает склонность стали к растрескиванию [117].

Естественно, следует отличать постепенное утоньшение арматуры вследствие относительно равномерной коррозии, которое будет вызывать медленную, но постоянную потерю прочности, от совершенно другого явления — коррозионного растрескивания; последнее может начать развиваться только спустя несколько лет и затем вызвать катастрофически быстрое падение прочности. В изученном Эвансом случае (стр. 279), имевшим место в Риджайни, коррозионного растрескивания, кажется, не было и это не удивительно, так как хлорид кальция, очевидно, присутствовал в достаточных количествах, что благоприятствовало протеканию общей коррозии; коррозионное растрескивание более вероятно в условиях, где, с одной стороны, могут идти процессы коррозии и, с другой, — пассивирования.

Коррозия под напряжением разобрана в главе XVI, однако применение принципов коррозии под напряжением по отношению к предварительно напряженному бетону только что начинается. Дальнейшие исследования, особенно включающие влияние термической обработки, являются крайне необходимыми. Заявление о том, что немногие случаи коррозионного растрескивания, встретившиеся до настоящего времени, являются случайными, не полностью снимают опасения, что в будущем они не могут повториться. Предварительно напряженный бетон используется уже много лет, и серьезные неудачи, кажется, отмечены только в особых случаях, где было допущено некоторое отклонение от рекомендованной технологии.

Следует, однако, помнить, что во многих случаях коррозионного растрескивания (не связанных с бетоном) само разрушение имело место только после некоторого индукционного периода.

**Защита стали от коррозии в бетоне.** Были исследованы различные методы защиты от коррозии. Одни предлагали добавлять растворимый ингибитор к бетону или к цементному раствору, используемому в способе получения бетона с последующим нагружением. Полезного эффекта от добавок ингибитора следовало бы ожидать, если бы стальная поверхность являлась очищенной и отсутствовали хлориды, но в этих условиях разрушение маловероятно даже без добавок ингибитора.

Там, где встречаются ржавые пятна, имеется риск, что ржавчина, ограничивая доступ ингибитора к поверхности металла, может привести к такому положению, когда образуются небольшие аноды и большие катоды, делая, таким образом, проблему еще сложнее.

До тех пор, пока эти вопросы не будут изучены детально, следует осторожно рекомендовать добавки ингибиторов. Стоя на чисто химических позициях, по-видимому, целесообразно было бы применить к стали защитные лакокрасочные покрытия.

Инженеры отказываются от таких предложений на том основании, что лакокрасочное покрытие должно ухудшать сцепление и, вероятно, с лакокрасочными покрытиями, имеющимися на сегодняшний день, это будет верным. Возможно, детальное исследование приведет к открытию лакокрасоч-



ных покрытий, обладающих достаточной адгезией к металлу и способных создавать достаточно шероховатую поверхность, обеспечивающих сцепление с бетоном, по крайней мере, такое же хорошее, как и получаемое в настоящее время. Вероятно, величина сцепления бетона со сталью, покрытой шероховатой лакокрасочной пленкой, будет более воспроизводимой, чем в том случае, когда сцепление зависит от степени шероховатости поверхности стали, изменяющейся от одного сорта проволоки к другому, определяемой наличием на поверхности окалины, ржавчины и других неровностей. Если когда-нибудь сможет быть найдено приблизительно подходящее по шероховатости покрытие, то положение может улучшиться чисто механическим путем.

По-видимому, желательно провести исследования по вопросу рациональных методов защиты. Трудность нахождения лакокрасочного покрытия, достаточно устойчивого против местного сдирания, не может быть настолько серьезной, как это кажется на первый взгляд, поскольку уже известны лакокрасочные покрытия, которыми защищают металл в зазорах<sup>1</sup> (стр. 563). Если шероховатость лакокрасочного покрытия не может быть сделана достаточной для тех требований сцепления, когда применяется напряженная проволока, некоторого улучшения можно достичь изменением геометрии поверхности; для этого может быть применен перекрученный квадратный прут или же круглый с выпуклостями и впадинами, используемый в специальных целях, однако есть опасение, что этот способ будет увеличивать стоимость.

Когда трубопровод, покрытый бетоном, или стальные балки, заключенные в бетон, соединяются с такой же сталью, покрытой битумом или эмалью, то возникает гальванический элемент, в котором сталь, находящаяся в щелочной среде, становится катодом. Следствием этого может быть серьезная коррозия, и для трубопроводов в местах таких соединений следовало бы применять изолирующие прокладки [118].

Было предположено, что подобные гальванические элементы могут возникать, если применяются два различных типа цемента. Последнее очень вероятно, если типы цемента достаточно отличаются друг от друга, давая различные величины pH; поэтому алюмоцемент, который дает меньше щелочи, чем портланд-цемент, может способствовать возникновению такого элемента при совместном их использовании, хотя обычно эти два цемента совместно используются редко. В одном частном случае, где подозревалось наличие такого элемента, осмотр Эвансом (стр. 279), однако, показал, что такого элемента не возникло.

Цементные растворы могут сами по себе корродировать и разрушаться под воздействием воды, содержащей сульфат. Это в основном связано с образованием очень объемистого сульфатоалюмината, однако эту роль могут играть и другие факторы. Дополнительная литература — см. [119].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Burns, Trans. electrochem. Soc. 1941, 79, 307, 309; A. G. Andrews, Corrosion 1948, 4, 93; R. H. Pope, *ibid.* 1954, 10, 324.
2. H. S. Campbell, Chem. and Ind. (Lond.) 1956, p. 1207; W. G. Radley, Nature 1945, 156, 437; J. Gerrard and J. R. Walters, Chem. and Ind. (Lond.) 1956, p. 1060.
3. P. A. Raïne, Chem. and Ind. (Lond.) 1956, p. 1102; R. L. Davies, *ibid.* 1956, p. 1196; H. F. Schwenkhaugen, «Korrosion VIII», p. 59 (Verlag Chemie).
4. R. M. Lawall, Corrosion 1949, 5, 79.
5. V. B. Pike, Corrosion 1952, 8, 311.
6. W. G. Radley, C. E. Richards, J. Inst. elect. Eng. 1939, 85, 685, 699.

<sup>1</sup> Джонс добавляет, что если необходимо выбрать лакокрасочное покрытие, которое защищает в зазорах, то этот выбор будет ограничен небольшим числом пригодных для этой цели лакокрасочных покрытий. Он считает, что на первый взгляд имеется определенная надежда на краски с необходимыми свойствами; однако сцепление не может быть лучше, чем прочность на срез самой лакокрасочной пленки, которая в толстом покрытии или в двуслойной системе может быть плохой.

7. W. Beck, *Corrosion* 1949, 5, 175; E. T. Pearson, *ibid*, 1955, 11, 535t.
8. E. E. Jeavons a. H. T. Pinnock, *Gas. J.* 1930, 191, 203, 255; S. C. Waddington (General Manager, S. Staffs. Mond Gas Co.), Nov. 5, 1934.
9. E. R. Shepard, *Industr. engng. Chem.* 1934, 26, 729; L. W. Ewing, *Corrosion* 1954, 10, 315.
10. R. M. Burns a. D. J. Salley, *Industr. engng. Chem.* 1930, 22, 293.
11. G. A. Marsh a. E. Schaschl, *Corrosion* 1957, 13, 695t.
12. R. J. Kuhn, *Industr. engng. Chem.* 1930, 22, 335; E. R. Shepard, *ibid*, 1934, 26, 723, 727.
13. I. A. Denison a. R. B. Hobbs, *Bur. Stand. J. Res.*, Wash. 1934, 13, 125.
14. E. R. Shepard, *Bur. Stand. J. Res.*, Wash. 1931, 6, 683; F. O. Waters, *Corrosion* 1952, 8, 407.
15. R. K. Lorking, *Corrosion Symposium*, Melbourne University, 1955—56, p. 106.
16. R. L. Starkey a. K. M. Wight, «Anaerobic corrosion of iron in soils» 1945 (*Amer. Gas. Ass. Monograph*); F. E. Costanzo a. R. E. McVey, *Corrosion* 1958, 14, 268t.
17. «Chemistry Research», 1952, p. 14 (H. M. Stationery Office).
18. E. F. Reid, *Instn. civ. Engrs.*, Selected Papers 1934, 154, 44; Stichting voor Materiaalonderzoek Coom. Med. 1935, 10, 28.
19. F. N. Speller, «Corrosion: causes and prevention» 1951, pp. 596—99 (McGraw—Hill).
20. K. H. Logan, *Trans electrochem. Soc.* 1933, 64, 118; *Bur. Stand. J. Res. Wash.* 1939, 22, 109; 1942, 28, 57, 379; I. A. Denison a. M. Romanoff, *ibid*, 1952, 49, 299, 315; M. Romanoff, *Nat. Bur. Stand. Circ.* 579 (1957); J. C. Hudson a. G. P. Accock «Corrosion of Buried Metals», *Iron St. Inst. Spec. Rep.* 45, p. 1, 1952.
21. E. F. Wolf a. C. F. Bonilla, *J. electrochem. Soc.* 1941, 79, 307.
22. E. L. Coles a. R. L. Davies, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 1030: 1198—1202; E. de Famo, *Telegraphen u. Fernsprech Technik* 1932, p. 267; W. Hess a. R. Dubuis, *Technische Mitteilungen P. T. T. (Switzerland)* 1956, p. 172; W. Hess, *Werkst. u. Korrosion* 1956, 7, 649; J. C. Senez a. F. Pichinoty, *Corros. et Anticorros.* 1957, 5, 203; E. L. Coles, J. G. Gibson a. R. M. Hende, *J. appl. Chem.* 1958, 8, 341.
23. R. Tellier, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 1202, 1203.
24. J. Gerrard a. J. R. Walters, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 1060; «Chemistry Research» 1955, p. 11 (H. M. Stationary Office); *Corrosion* 1956, 12, 257t.
25. R. I. Perry, *Corrosion* 1956, 12, 207t.
26. P. T. Gilbert a. F. C. Porter, *Iron St. Inst. Spec. Report* 1952, 45, p. 55.
27. W. W. Robson a. A. R. Taylor, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 1111.
28. P. A. Raine, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 1102.
29. C. A. H. von Wolzogen Kuhr, *Metaalinstituut T. N. O. Publikatie* 48 (1956), p. 6.
30. «Chemistry Research» 1948, p. 20, 21 (H. M. Stationery Office).
31. W. H. J. Vernon, *J. roy Soc. Arts* 1949, 97, 592; F. Wormwell a. T. W. Farrer, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1952, p. 108; 1954, p. 1444; J. N. Wanklyn a. C. J. P. Spruit, *Nature* 1952, 169, 928.
32. K. R. Butlin a. W. H. J. Vernon, *Proc. chem. engng. Group, Soc. chem. Ind.* 1949, 31, 65; K. R. Butlin, *Research* 1953, 6, 184; H. J. Bunker, *J. Soc. chem. Ind.* 1939, 58, 93; F. E. Kulman, *Corrosion* 1953, 9, 11.
33. W. C. Koger, *Corrosion* 1956, 12, 507t.
34. W. J. Copenhagen, *Trans. royal Soc. S. Africa* 1934, 22, 103. *S. African Industrial Chemist*, Feb. 1954.
35. W. S. Patterson, *Trans. N. E. Cst. Instn. Engrs. Shipp.* 1951, 68, 93.
36. «Chemistry Research» 1955, p. 17 (H. M. Stationery Office).
37. K. Doig a. A. Wachter, *Corrosion* 1951, 7, 212.
38. A. Weiler, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1954, p. 716; W. C. R. Whalley, *ibid*. 1954, p. 687.
39. «Chemistry Research» 1952, p. 13; 1954, p. 15; 1955, pp. 16, 17 (H. M. Stationery Office); T. W. Farrer, L. Biek and F. Wormwell, *J. appl. Chem.* 1953, 3, 80.
40. F. Wormwell, *Priv. Comm.*, July 22, 1958.
41. «Chemistry Research» 1949, pp. 24—33 (H. M. Stationery Office).
42. D. H. Caldwell a. J. B. Ackermann, *J. Amer. Wat. Wks. Ass.* 1946, 38, 61.
43. J. P. Grossman a. J. R. Postgate, *Nature* 1953, 171, 600; 1959, 183, 481; *J. gen. Microbiol.* 1951, 5, 714, 725; 1952, 6, 128; 1953, 9, 440; 1955, 12, 429; 1956, 14, 545; 1956, 15, 186; 1957, 17, 387; 1959, 20, 252; M. E. Adams a. T. W. Farrer, *J. appl. Chem.* 1953, 3, 117.
44. T. W. Farrer a. F. Wormwell, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1953, p. 106.
45. T. H. Rogers, *Métaux et Corros.* 1948, 23, 177; C. B. Taylor and C. H. Hutchinson, *J. Soc. chem. Ind.* 1947, 66, 54.
46. W. F. Higgins, *Iron and St. Inst. Spec. Rep.* 1952, 45, p. 111; R. W. Bailey, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 1206, 1207.
47. A. R. Pearson, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1953, p. 639.

48. Corrosion 1956, 12, Jan. p. 75.
49. C. O. Thomas, J. Instn. Engrs. Australia, 1934, 6, 337; Commonwealth Engineer 1937, 24, 293.
50. P. V. O'Brien a. J. Parr, Proc. Instn. civ. Engrs. 1917—18, 205, Part. 1, p. 310, 327.
51. K. A. Spencer a. H. B. Footner, Chem. and Ind. (Lond.) 1953, p. 448.
52. S. D. Day, Corrosion, 1949, 5, 221.
53. N. A. C. E. Committee T-2H, Corrosion 1957, 13, 347t.
54. W. Beck, Corrosion 1949, 5, 405; J. S. G. Thomas, Chem. and Ind. (Lond.) 1953, pp. 568, 848; K. A. Spencer a. H. B. Footner, p. 568 A. J. Banks, *ibid*, 1954, p. 717; 718.
55. A. M. Robertson, Chem. and Ind. (Lond.) 1950, p. 643.
56. F. Wormwell a. G. Butler, J. Inst. Heating and Ventilating Engineers, 1956, 23, 461; K. R. Butlin a. W. H. J. Vernon, J. Instn. Wat. Engrs. 1949, 3, 627.
57. R. Rohm, «Korrosion VIII», 1954—55, p. 17 (Verlag Chemie).
58. Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek Mededeling No. 13 (1949).
59. P. W. Lewis, Corrosion, 1957, 13, 489t.
60. W. H. J. Vernon, Chem. and Ind. (Lond.) 1952, p. 404.
61. D. H. Lewis a. O. C. Mudd, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 93; R. M. Wainwright, Corrosion 1953, 9, 51; 1955, 11, 146a; L. G. Sharpe, *ibid*. 1955, 11, 227t; Chem. and Ind. (Lond.) 1955, p. 622. W. H. J. Vernon, «Conservation of Natural Resources» (1957), pp. 116—119 (Instn. civ. Engrs.); A. Keynes, Chem. and Ind. (Lond.) 1958, p. 398.
62. T. W. Farrer, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 683.
63. G. N. Scott, Corrosion 1958, 14, 136t.
64. E. J. Doyle, Corrosion 1955, 11, 57t.
65. C. R. Johnson, Corrosion 1956, 12, 157t.
66. A. L. Kummel, Corrosion 1950, 6, 35. Corrosion 1957, 13, 103t.
67. J. B. Cotton, Platinum Metals Review 1958, 2, 45; N. D. Tomashow, Z. Elektrochem. 1958, 62, 717.
68. W. R. Schneider, J. Amer. Water Wks. Assoc. 1952, 44, 413.
69. O. Osbourne, Corrosion 1951, 7, 2; 1952, 8, 114; P. M. Aiken a. G. L. Christie, *ibid*, 1951, 7, 406.
70. M. B. M'Ewen a. M. I. Pratt, Trans. Faraday Soc. 1957, 53, 535.
71. S. E. Troward, Corrosion 1957, 13, 151t.
72. R. B. Teel a. D. B. Anderson, Corrosion 1956, 12, 343t; J. Kruger, O. R. Gates a. M. C. Bloom, J. electrochem. Soc. 1955, 102, 223C.
73. J. T. Crennell a. W. C. G. Wheeler, J. appl. Chem. 1956, 6, 415; 1958, 8, 571; Zinc Bulletin, Spring Issue 1957.
74. E. C. Reichard a. T. J. Lennox, Corrosion 1957, 13, 410t.
75. F. Ritter, Werkst. u. Korrosion 1955, 6, 523, 525.
76. E. P. Doremus a. G. L. Doremus, Corrosion 1950, 6, 216; S. P. Ewing, *ibid*. 1951, 7, 410; H. S. Preiser a. B. L. Silverstein, J. Amer. Soc. naval Engrs. 1950, 62, 881; G. C. Cox, U. S. Patent 2,200469 (1940) and 2,417064 (1947); British Patent 540,487 (1941).
77. T. P. May, G. S. Gordon a. S. Schuldiner, Cathodic Protection Symposium 1949, p. 158 (Electrochem. Soc. and N.A.C.E.).
78. J. van Muylder a. M. Pourbaix, Cebelcor, Rapport Technique 34 (1956); R. W. Bailey, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 714; K. N. Barnard, *ibid*. 1954, p. 715; W. F. Higgins, Civil Eng. and Pub. Works Rev. 1949, 44, 712; 1950, 45, 43.
79. J. W. Boon, Metaalinstuut T. N. O. Pub. 42 (1956); G. Bianchi «Il Problema della Protezione dei Metanodotti dal Punto di Vista della Corrosione Elettrolitica» (Stazione sperimentale per i combustibili) 1955; W. J. Schwerdtfeger, Bur. Stand. J. Res., Wash. 1951, 47, 104; 1957, 58, 145; R. P. Howell, Corrosion 1952, 8, 300; L. P. Sudrabin, *ibid*. 1956, 12, 60t; 1957, 13, 351t; discussion, *ibid*. 1957, 13, 835t; M. C. Miller, Petroleum Engineer 1946, p. 55; E. Schaschl a. G. A. Marsh, Corrosion 1957, 13, 243t; «Chemistry Research» 1956, p. 17; P. W. Heselgrave, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 556.
80. J. N. Agar a. T. P. Hoar, Disc. Faraday Soc. 1947, 1, 158.
81. U. R. Evans, L. C. Bannister a. S. C. Britton, Proc. roy. Soc. (A) 1931, 131, 355, 367; S. C. Britton, Corrosion 1951, 7, 403; U. R. Evans, *ibid*. 1957, 13, 833t, E. W. Haycock, *ibid*. 1957, 13, 767t; W. J. Schwerdtfeger, Bur. Stand. J. Res., Wash. 1958, 60, 153; G. R. Hoey a. M. Cohen, Corrosion 1958; 14, 200t.
82. J. Gerrard a. J. R. Walters, Chem. and Ind. (Lond.) 1956, p. 1060, 1065; L. M. Plym, Corrosion 1956, 12, 331t.
83. K. G. Compton, Corrosion 1956, 12, 553t.
84. H. L. Davis, Corrosion 1955, 11, 295t.
85. M. C. Miller, Corrosion 1956, 12, 247t.
86. Cathodic protection of buried structures, (Central Electricity Generating Board, London).
87. J. H. Graves, Corrosion 1956, 12, 254t.

88. K. A. Spencer, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 2; B. H. Tytell a. H. S. Preiser, Corrosion 1957, 13, 515t; M. G. Duff a. I. D. G. Graham, Corros. Tech. 1957, 4, 9; E. E. Nelson, ibid. 1957, 13, 315t; J. K. Ballou a. F. W. Schremp, Corrosion 1957, 13, 507t; W. C. R. Whalley, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 140; H. M. Powell, Corros. Prev. Control 1954, 1, 166; G. L. Olson a. H. V. Beezley, Corrosion 1949, 5, 249; J. P. H. Zutphen, ibid. 1955, 11, 37t; J. B. Prime, ibid. 1954, 10, 165; F. E. Jones, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 1405; W. S. Merrithew, Corrosion 1952, 8, 90; A. P. Farr, ibid. 1953, 9, 108; S. C. Moore, ibid. 1953, 9, 112; J. F. Hirshfeld a. L. P. Schaefer, ibid. 1952, 8, 140.
89. R. S. Thornhill, Chem. and Ind. (Lond.) 1951, p. 1201.
90. J. R. Baylis, Met. Chem. Eng. 1925, 32, 874; J. Amer. Water Wks. Ass. 1926, 15, 598, 606; J. New. England Water Wks. Ass. 1953, 67, 38; T. E. Larson a. R. V. Skold, J. Amer. Water Wks. Ass. 1957, 49, 1294.
91. E. Olsen a. W. Szybalski, Corrosion 1950, 6, 405.
92. K. R. Butlin, L. Mindera a. R. H. Evans private communications Jan. 23, 1947 and Feb. 3, 1949.
93. «Chemistry Research» 1948, p. 23 (H. M. Stationery Office).
94. J. C. Brown, Min. Proc. Instn. civ. Engrs. 1903—4, 156, 1; C. D. Parker, Corrosion Symposium (Melbourne University) 1955—56, p. 186.
95. F. N. Speller, «Corrosion: causes and prevention» 1951, pp. 370—76.
96. J. C. Watts, Corrosion 1955, 11, 210t.
97. C. V. Brouillette, Corrosion 1958, 14, 352t; C. P. Larrabee, ibid. 1958, 14, 501t.
98. J. C. Hudson, «Corrosion of Iron and Steel» 1940, p. 173 (Chapman & Hall); R. A. Ponfert a. L. M. Mosher, Corrosion 1948, 4, 227; H. W. Mahlqui, ibid. 1953, 9, 1.
99. K. N. Barnard, G. L. Christie, Corrosion 1950, 6, 232; 1951, 7, 114; Research 1952, 5, 117; J. T. Crennell, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, p. 204; I. D. Gessow, Corrosion 1956, 12, 100t; W. A. Bowen, Corrosion 1956, 12, 317t; E. E. Nelson, ibid. 1957, 13, 122t; H. S. Preiser a. F. E. Cook, ibid. 1957, 13, 125t; C. F. Schreiber, ibid. 1958, 14, 126t.
100. O. F. Zhurakhofsky, I. N. Franzevich a. E. L. Pechentkovsky, UkSSR Reports 1957, No. 6, pp. 569, 575.
101. W. F. Higgins, Priv. Comm., Jan. 13, 1959.
102. Corrosion, Prevention and Control 1958, 7, July, p. 53; R. A. Lowe, Priv. Comm., Aug. 6, 1958.
103. U. R. Evans, Metals and Alloys 1931, 2, 62.
104. I. B. Ulanovsky, J. appl. Chem. U. S. S. R. 1956, 29, 1056.
105. R. P. Devoluy, Corrosion 1953, 9, 2; L. P. Sudrabin, F. J. LeFebvre, D. L. Hawke a. A. J. Eickhoff, ibid. 1952, 8, 109; H. W. van der Hoeven, J. Oil Colour Chem. Ass. 1957, 40, 667.
106. U. R. Evans, Trans. Amer. electrochem. Soc. 1929, 55, 243.
107. A. A. Knudson, Trans. Amer. Inst. elect. Engrs. 1907, 26, 231.
108. E. B. Rosa, B. McCollum a. O. S. Peters, U. S. Bur. Stand Tech. Paper 18, 1913.
109. O. Scarpa, Rendiconti dell' Accademia Naz. dei Lincei 1951, 10, Fasc. 3, 4.
110. G. M. Magee, Corrosion 1949, 5, 378.
111. R. H. Evans, Proc. Instn. civ. Engrs. 1955, 4, Part III, p. 725, 748; P. E. Halstead, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, 1132, 1136.
112. S. B. Hamilton, Nat. Bdg. Res. Studies, 24 and 25; F. E. Jones, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 1409, 1410.
113. A. Bukowiecki, Schweiz. Arch. angew. Wiss. 1953, 23, 97, 104; P. P. Muller, Magazine of Concrete Research 1954, 6, No. 6, p. 37.
114. D. D. Moore, Maritime Services Board of N. S. W., Research Report No. 20 (1947).
115. W. J. Copenhagen, S. African Builder 1953, 31, Dec. p. 33; S. African Industrial Chemist 1957, 11, No. 10.
116. S. F. Stratfull, Corrosion 1957, 13, 173t.
117. R. N. Parkins, Priv. Comm., July 2, 1958; W. O. Everling, «World Conference on Pre-stressed Concrete», San Francisco, 1957.
118. D. Hendrickson, Corrosion 1952, 8, 212.
119. F. N. Speller «Corrosion: causes and prevention» (McGraw-Hill); «Report of the Ministry of Health Deterioration Committee on Cast Iron and Spun Iron Pipes» 1950 (H. M. Stationery Office). «Cathodic Protection: Symposium and Discussion» 1953 (Society of Chemical Industry); «Kathodische Bescherming van ondergrondse Buisleidingen» 1955 (Metaalinstuut T. N. O., Delft); «Cathodic Protection: a Symposium» 1947 (Electrochemical Society and National Association of Corrosion Engineers). K. A. Spencer a. D. A. Lewis «Anti-corrosion Manual» 1958, pp. 34—54. «Cathodic Protection of Pipe-lines and Storage Tanks» V. A. Pritula, H. M. Stationery Office (1953). N. D. Tomashov a. Y. N. Mikhailovsky, Corrosion 1959, 15, 77t; W. J. Schwerdtfeger, ibid. 1958, 14, 446t; L. L. Shreir, Platinum Metals Rev. 1959, 3, 44; H. G. Duff, Corros. Tech. 1958, 5, 250.

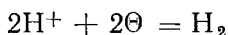
## ГЛАВА IX

### ВОДОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ И КОРРОЗИЯ В КИСЛОТАХ

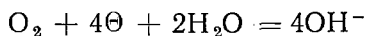
#### ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

**Типы катодных реакций.** При рассмотрении в главе IV вопросов коррозии в почти нейтральных электролитах главной катодной реакцией, с которой мы встречались, была реакция восстановления кислорода. Но даже в нейтральных растворах в процессе коррозии железа или цинка может выделяться небольшое количество водорода, а в случае коррозии магния выделение водорода является основной катодной реакцией. Быстрое протекание процесса коррозии магния в растворе хлористого натрия не требует наличия в растворе кислорода. Щелочные и щелочноземельные металлы бурно разлагают воду даже в отсутствие соли; количество выделяющегося при этом тепла настолько велико, что водород иногда воспламеняется.

Очевидно, существуют две важные катодные реакции; они протекают в несколько стадий (стр. 98, 793), но их окончательные результаты могут быть выражены следующими уравнениями:

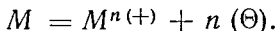


(водородная деполяризация) и



(кислородная деполяризация).

По сравнению со второй первая реакция протекает при потенциале более низком, т. е. более близком к потенциалу, при котором может идти анодная реакция:



Таким образом, электродвижущая сила процесса коррозии с водородной деполяризацией значительно меньше электродвижущей силы процесса с кислородной деполяризацией. Если бы подача кислорода к металлу происходила с большой скоростью, то его восстановление было бы наиболее вероятной катодной реакцией, но в кислых растворах коррозия с водородной деполяризацией также может идти со значительной скоростью; поскольку подача кислорода к поверхности металла обычно происходит значительно медленнее выделения водорода, то в таких растворах, как правило, преобладает коррозия с водородной деполяризацией.

**Выделение водорода как катодная реакция.** Процесс выделения водорода имеет важное значение в следующих условиях: а) если нормальный электродный потенциал металла имеет очень высокое отрицательное значение; б) если концентрация водородных ионов в электролите очень высокая (коррозия в кислотах); в) если концентрация обычных катионов в электролите низкая вследствие образования комплексных ионов (для многих металлов это имеет место в щелочных или цианистых растворах).

Примеси в металле оказывают значительно большее влияние на скорость коррозии, если она протекает с водородной деполаризацией, чем в случае кислородной деполаризации; это происходит потому, что имеются как металлы, обладающие низким перенапряжением, на которых водород выделяется при потенциале, сравнительно близком к обратимому, так и металлы с высоким перенапряжением, на которых этот процесс происходит лишь при потенциалах, сильно отличающихся от обратимого. Некоторые металлы, вроде загрязненного цинка, сперва корродируют медленно, но со временем, по мере накопления на поверхности примесей, на которых может происходить выделение водорода, скорость его коррозии увеличивается. Из фиг. 67 видно, как велико изменение скорости коррозии цинка, полностью погруженного в 0,5 н.  $H_2SO_4$  при его легировании. Эти кривые следует сравнить с кривыми фиг. 17 (стр. 87), из которых видно, что скорость коррозии цинка, непостоянно погруженного в 0,1 н.  $KCl$ , очень мало изменяется при введении в цинк легирующих компонентов. Такое сравнение подчеркивает увеличение скорости коррозии со временем в случае коррозии в кислоте и удивительное постоянство скорости коррозии в растворе хлористого калия [1].

**Восстановление окислителя как катодная реакция.** Процесс коррозии идет по-иному, если кислота является окислителем (например, азотная кислота или горячая концентрированная серная кислота) или если окислитель добавлен к кислоте, не обладающей окислительными свойствами. В слабом растворе серной кислоты, куда добавлен хлорноватокислый калий, медь корродирует; в то же время в слабом растворе серной кислоты в отсутствие кислорода или окислителя медь ведет себя как благородный металл. В этих

Таблица 12

**Нормальные потенциалы** (по данным, приведенным в книге В. М. Латимера «Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах», М., ИЛ, 1954)

Равновесие	Потенциал в в (по отношению к нормальному водородному электроду)	Поправка для десятикратного изменения активности (эффективной концентрации) в в	Равновесие	Потенциал в в (по отношению к нормальному водородному электроду)	Поправка для десятикратного изменения активности (эффективной концентрации) в в
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3\theta$	+1,50	0,0197	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2\theta$	-0,136	0,0295
$Ag \rightleftharpoons Ag^{+} + \theta$	+0,7991	0,0591	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2\theta$	-0,250	0,0295
$Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2\theta$	+0,789	0,0295 <sup>1</sup>	$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2\theta$	-0,403	0,0295
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\theta$	+0,337	0,0295	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\theta$	-0,440	0,0295
$Cu \rightleftharpoons Cu^{+} + \theta$	+0,522	0,0591	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\theta$	-0,763	0,0295
(нестабильное) <sup>2</sup> $H_2 \rightleftharpoons 2H^{+} + 2\theta$	0,000 (условный ноль)	0,0591	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\theta$	-1,66 <sup>3</sup>	<sup>4</sup>
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\theta$	0,126	0,0295	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\theta$	-2,37 <sup>3</sup>	<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Тот факт, что при десятикратном изменении концентрации потенциал сдвигается на 0,0295 в, а не на 0,0591 в, является свидетельством того, что мы имеем дело с ионом  $[Hg_2]^{2+}$ , а не  $Hg^{+}$ .

<sup>2</sup> Если бы было можно получить на мгновение нормальную концентрацию ионов  $Cu^{+}$ , то в контакте с медью они бы превратились в  $Cu^{2+}$  по реакции  $2Cu^{+} = Cu + Cu^{2+}$ , которая при больших концентрациях идет почти до конца; при малых концентрациях достигается равновесие при очень небольшой концентрации  $Cu^{2+}$ . Этим объясняется, почему мы должны в начале наших расчетов на стр. 181 применить потенциал для  $Cu \rightleftharpoons Cu^{+} + \theta$ , а не для  $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\theta$ .

<sup>3</sup> Эти равновесия в водных растворах обычно не реализуются вследствие образования пленок. Потенциалы в таких случаях, как правило, вычисляются по термодинамическим данным.

<sup>4</sup> На практике концентрация катиона почти не влияет на потенциал данного металла. По частному сообщению Пляма 1 апреля 1958 г., в его измерениях потенциал алюминия зависел от концентрации как иона  $Al^{3+}$ , так и водородных ионов.

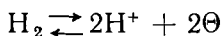
случаях действующая электродвижущая сила больше, чем в случае, когда катодной реакцией является восстановление кислорода, и коррозия, если она вообще происходит, может происходить бурно. В азотной кислоте коррозия часто автокатализируется, и ее скорость увеличивается во времени. Причины этого будут рассмотрены ниже. Однако азотная кислота и концентрированная серная кислота, являясь сильными окислителями, могут также вызвать образование пленок на металлической поверхности; если на поверхности металла появилась пленка полуторной окиси (стр. 213), то она растворяется в кислоте очень медленно, и коррозия металла затухает. Так, железо, бурно растворяющееся в разбавленной азотной кислоте, становится пассивным в концентрированной кислоте.

**Таблица нормальных потенциалов.** В табл. 12 приводятся значения нормальных потенциалов основных металлов. Лицам, незнакомым с понятием «нормальный потенциал», рекомендуется обратиться к курсу физической химии или электрохимии; здесь же полезно указать, что эти цифры представляют собой потенциал, при котором металл, не имеющий на поверхности пленки, находится в равновесии с раствором его ионов нормальной активности; при несоблюдении этих условий могут быть получены совершенно отличные значения потенциалов.

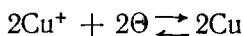
### КОРРОЗИЯ С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

**Условия, при которых благородные металлы выделяют водород.** Иногда говорят, что благородные металлы, обладающие положительным нормальным потенциалом, такие как золото, платина, серебро, медь и ртуть, не могут вытеснять водород из кислот, а неблагородные металлы, обладающие более отрицательным, чем водород, потенциалом, могут. Это утверждение не вполне точно, так как имеются вполне очевидные из него исключения, которые сейчас будут коротко рассмотрены. Правильная формулировка его следующая: «Если поместить металл в кислоту нормальной активности, содержащую катионы этого металла также нормальной активности, причем в растворе нет кислорода и он насыщен водородом при давлении 1 атм, то металл, имеющий положительный потенциал в ряде напряжений, не может в нем корродировать; металл же с отрицательным потенциалом, если на его поверхности отсутствуют пленки, корродировать в этих условиях может, но скорость коррозии не обязательно будет большой».

Чистая кислота не содержит металлических ионов. Поэтому, если медь поместить в чистую разбавленную серную кислоту, не содержащую ни кислорода, ни водорода, то сперва она должна вытеснить небольшое количество водорода; но как только молекулярный водород и ионы меди в растворе достигнут таких концентраций, что равновесный потенциал для



будет равен равновесному потенциалу для



э. д. с. исчезнет и коррозия прекратится. Это должно произойти задолго до того, как раствор насытится водородом, так что нельзя ожидать выделения пузырьков водорода<sup>1</sup>. С практической точки зрения можно утверждать, что медь не корродирует в разбавленной серной кислоте, если в ней не содержится воздух.

<sup>1</sup> Равновесный потенциал водородного электрода (при  $p=1$  атм и  $\text{pH}=0$ ) конечно, равен  $\pm 0,000$  в и увеличивается на 0,030 в при каждом десятикратном снижении давления водорода; растворимость водорода при 25° примерно 0,000015 г/л или около  $7 \cdot 10^{-8}$  М. Нормальный потенциал электрода  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  равняется +0,522 в и снижается примерно на 0,059 в при

В 1934 г. проф. Уоттс запаял блестящий образец меди (часть которого для облегчения выделения водорода была покрыта платиной гальваническим путем) в пробирке, содержащей 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и подарил ее автору данной книги. Образец находится в растворе уже в течение 25 лет; медь остается блестящей и никаких следов коррозии на ней не отмечено до сих пор, а в кислоте не наблюдается никаких следов посинения. Наоборот, кусок листовой меди, погруженный Тэйлором лишь частично в 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в условиях, когда воздух находился над жидкостью, прокорродировал насквозь по ватерлинии за 3 недели, а жидкость окрасилась в синий цвет<sup>1</sup>.

Коррозия меди в кислоте, не обладающей окислительными свойствами, в отсутствие кислорода может продолжаться только в том случае, если и молекулярный водород, и медные катионы удаляются по мере их образования, так что равновесие никогда не достигается. Это происходит при действии кипящей концентрированной соляной кислоты на медь. В этом растворе обычные катионы меди никогда не накапливаются, так как образуются комплексные анионы  $[\text{CuCl}_2]^-$ ; равновесие  $[\text{CuCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^-$  устанавливается в условиях, когда концентрация комплексных ионов значительно превосходит концентрацию обычных ионов. В то же время водород непрерывно удаляется в пузырьках хлористого водорода и воды, отгоняющихся при кипении раствора; если дистиллат конденсируется в виде раствора соляной кислоты, то небольшое количество газа остается несконденсированным; этот газ, как было уточнено, представляет собой водород. Таким образом, медь растворяется в кипящей концентрированной соляной кислоте даже в отсутствие кислорода [4].

Подобным же образом медь вытесняет водород из раствора цианистого калия даже на холоду, переходя в раствор в виде комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ; это имеет место, несмотря на низкую концентрацию водородных ионов в растворе (раствор цианида вследствие гидролиза слегка щелочной, поскольку  $\text{HCN}$  — слабая кислота). Растворение меди в растворе цианида может происходить и в отсутствие кислорода. Наоборот, для того чтобы золото, обладающее значительно более положительным нормальным потенциалом, чем медь, растворялось в растворе цианида, кислород необходим; этот факт хорошо известен работникам золотодобывающей промышленности. Золото стойко в большинстве кислот, но растворяется в царской водке.

десятикратном уменьшении активности одновалентных ионов меди (двухвалентными ионами меди можно пренебречь по причинам, указанным в табл. 12). В самом начале процесса коррозии меди в кислоте образуются ионы  $\text{Cu}^+$  и молекулы  $\text{H}_2$ . Поэтому потенциал  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  увеличивается со временем, а потенциал  $\text{H}_2/\text{H}^+$  понижается; когда они сравняются, электродвижущая сила становится равной нулю и коррозионный процесс должен прекратиться, если только водород не улетучивается непрерывно из жидкости в газовую фазу.

Если бы концентрация одновалентных ионов меди достигла  $10^{-7} \text{ M}$ , то потенциал  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  равнялся бы  $+0,522 - (7 \cdot 0,059)$ , т. е. примерно 0,11 в. Образованию раствора с концентрацией  $[\text{Cu}^+]$ , равной  $10^{-7} \text{ M}$ , сопутствует образование  $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$   $[\text{H}_2]$ , что более чем в 100 раз меньше концентрации насыщения, так что потенциал электрода  $\text{H}_2/\text{H}^+$  принял бы значение  $2 \cdot 0,030 \text{ в}$ , т. е. 0,06 в (при условии, что водород не удаляется непрерывно из раствора; это могло бы иметь место, если над раствором поддерживался бы вакуум). В обычных условиях электродвижущая сила исчезнет до того, как концентрация ионов меди достигнет значения  $10^{-7} \text{ M}$ , поскольку потенциалы  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  и  $\text{H}_2/\text{H}^+$  должны сравняться раньше. Поэтому в отсутствие приложенной извне э. д. с. в условиях, когда установилось равновесие и коррозионное действие прекратилось, водород не может выделяться из раствора в виде газа (если нет вакуума), а медь в растворе не может быть обнаружена обычными методами химического анализа. Другими словами, никакой заметной коррозии меди в кислоте, не обладающей окислительными свойствами, в отсутствие кислорода не происходит.

Эти вычисления имеют грубо ориентировочный характер; при таких очень низких концентрациях законы электрохимии точно не соблюдаются и большая точность в вычислениях не имеет смысла.

<sup>1</sup> По-видимому, коррозия образца листовой меди, частично погруженного в раствор и смоченного над ватерлинией, связана с электрическим током, протекающим между катодной зоной на смоченной поверхности над ватерлинией и анодной зоной у мениска. Доказательства этого приведены в работе Эванса [2]. Несколько отличную точку зрения высказал Киневский [3].



Растворение меди в растворе аммиака (как при наличии, так и в отсутствие аммонийных солей) также делается возможным благодаря образованию комплексных ионов, но в этом случае образуются катионы; кислород в данном случае необходим. Эта реакция, которая в определенных условиях контролируется процессом диффузии, изучалась Ушида и Накаяма [5] (в условиях протекания раствора по трубе), а также Лю и Грейдоном [6].

**Условия, при которых неблагородные металлы выделяют водород.** Металлы, нормальный потенциал которых имеет отрицательное значение, при обычных условиях могут вытеснять водород из кислот, не обладающих окислительными свойствами, например из разбавленной соляной или серной кислоты. Согласно электрохимической теории, это не должно происходить только в следующих случаях:

а) если концентрация водородных ионов очень низка (но такой раствор навряд ли можно называть «кислотой»);

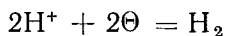
б) если концентрация ионов растворяющегося металла очень высока (но эта концентрация лимитируется растворимостью соли);

в) если давление газообразного водорода очень велико (но в практических условиях это редко имеет место).

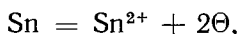
Существуют и некоторые другие условия, когда выделение водорода, хотя и возможно (так как происходит с уменьшением свободной энергии), но оно протекает настолько медленно, что им можно пренебречь. Такие случаи, частично связанные с перенапряжением, будут рассмотрены сначала.

Опыт показывает, что в случае свинца, олова и никеля, находящихся в ряду напряжений в непосредственной близости к водороду, вытеснение водорода из разбавленной соляной кислоты идет лишь очень медленно (наоборот, в случае железа, цинка и алюминия выделение водорода происходит быстро, хотя скорость растворения последних двух металлов, как будет показано ниже, обычно сначала мала).

Имеется несколько причин медленного растворения свинца, олова и никеля. Стойкость свинца в разбавленной серной кислоте (даже в присутствии кислорода) обусловлена низкой растворимостью сернокислого свинца. Причина же медленного растворения свинца в соляной кислоте иная, поскольку растворимость хлористого свинца при 20° около 1%. В этом случае реакция тормозится из-за высокого значения перенапряжения процесса выделения водорода на поверхности свинца. По этой же причине медленно реакция протекает между оловом и разбавленной соляной кислотой; даже при очень медленном выделении водорода потенциал реакции

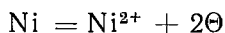


снижается почти до значения потенциала реакции



так что э. д. с. почти исчезает до того, как скорость реакции становится значительной. В обоих случаях контакт с платиновой чернью (обладающей низким перенапряжением) ускоряет выделение водорода.

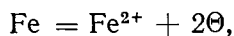
Водородное перенапряжение на никеле меньше, чем на свинце или олове, но в данном случае велико перенапряжение анодной реакции, благодаря чему потенциал реакции



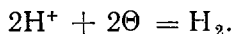
возрастает и э. д. с. снижается до очень малого значения до того, как растворение металла становится значительным. В присутствии кислорода скорость коррозии значительно больше: хотя анодная реакция не меняется, но начальная э. д. с. процесса коррозии значительно возрастает. Поэтому до того, как эффективная э. д. с. становится недостаточной для преодоления небольшого сопротивления коррозионной цепи при силе коррозионного тока, достигается значительная скорость коррозии.

**Вытеснение водорода железом.** При погружении железа в разбавленный раствор кислоты, несмотря на высокое значение потенциала анодной реакции, водород выделяется совершенно свободно, так как начальная э. д. с. значительно больше, чем в случае никеля (нормальный потенциал железа — 0,44 в, а никеля — 0,25 в). Перенапряжение анодной реакции значительно снижается в присутствии сероводорода (см. стр. 794). Так, добавление сероводорода к кислоте или наличие в металлической фазе сернистых соединений железа или марганца, которые в присутствии кислоты выделяют сероводород, значительно ускоряет процесс коррозии. Однако при наличии в железе или стали меди в количестве, достаточном для удаления сероводорода из раствора путем образования устойчивой сернистой меди, коррозия сильно замедляется. Как было установлено Хором с сотрудниками, действие лимонной кислоты на стали, содержащие медь и серу при отношении  $\frac{\text{Cu}}{\text{S}}$  более 1,38, медленнее, чем на стали с более низким соотношением  $\frac{\text{Cu}}{\text{S}}$  [7].

Хотя перенапряжение водорода на железе ниже, чем на олове, оно значительно выше, чем на платине. Поэтому добавление следов соли платины к 1 н. HCl, в которую погружено железо (при этом сразу выделяется металлическая платина), значительно увеличивает скорость коррозии железа; платина образует катодную поверхность, на которой водород может легко выделяться. Таким образом, мы имеем две реакции, происходящие на различных поверхностях: анодную реакцию, заключающуюся в растворении железа



и катодную реакцию выделения водорода на платине



В случае чистого железа обе реакции происходят на железной поверхности, причем вполне вероятно, что они происходят на смежных участках, а в различные моменты даже на одном и том же участке. Некоторые железные сплавы, однако, содержат в своей структуре вторую фазу, благоприятствующую процессу выделения водорода. Например, серый чугун, в структуре которого имеются чешуйки графита, вытесняет водород из кислоты быстрее, чем сравнительно чистое железо; в этом случае добавление платиновой соли к раствору кислоты не вызовет ускорения выделения водорода<sup>1</sup> [8].

Однако поведение чугуна в кислотах имеет сложный характер. Некоторые марки чугуна вначале реагируют с кислотой быстрее, чем сталь; но в экспериментах, продолжающихся длительное время, их коррозионные потери меньше, чем у стали; это, вероятно, связано с постепенным образованием защитной пленки из двуокиси кремния [9].

При погружении железа в кислоту значительное количество ионов железа появляется в растворе уже через несколько секунд. Такая быстрая начальная коррозия, наблюдавшаяся Тедтом, как было показано опытами Грубича,

<sup>1</sup> В недавно опубликованной работе [11] предполагается, что и другие факторы, помимо перенапряжения, играют роль в определении влияния следов посторонних металлов при кислотной коррозии; в этой работе изучалось влияние различных катионов при концентрации от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  М на коррозию алюминия, кадмия, магния и цинка в лимонной кислоте, а также меди, серебра, титана, молибдена и вольфрама в соляной кислоте. Рутений, никель, палладий и платина в большинстве случаев вызывали ускорение коррозии, но их расположение в ряду по эффективности действия зависело от природы корродирующего металла; хорошего соответствия между этим расположением и водородным перенапряжением не наблюдалось. Свинец замедлял коррозию железа и алюминия, а ртуть замедляла коррозию никеля, олова и цинка; то же до некоторой степени имело место и при добавлении катионов свинца и олова; относительная эффективность добавленных катионов зависела от корродирующего металла; возможно, что причиной этого является отравление участков, которые нормально должны катализировать катодную реакцию.

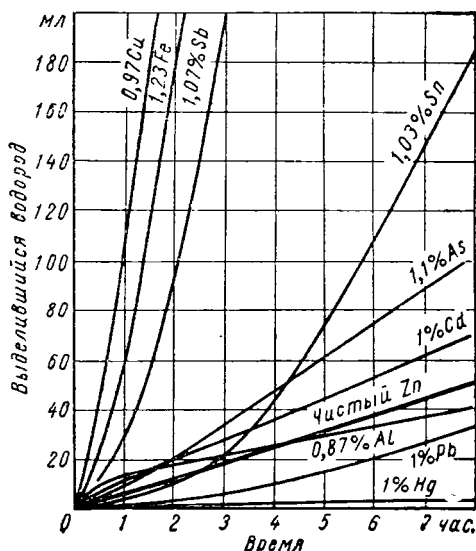
в значительной степени зависит от предыстории образца; Грубич объясняет эту быструю коррозию процессом восстановления оксидной пленки и ее последующим растворением [10].

На скорость коррозии углеродистой стали в кислотах, не обладающих окислительными свойствами, сильное влияние оказывает термическая обработка. Очень велико влияние температуры закалки на коррозию такой стали в 1%-ном растворе серной кислоты [12].

Иногда образование пузырей, охрупчивание и растрескивание, обусловленное проникновением атомарного водорода в глубь металла, вместо безобидного выделения в виде молекулярного водорода на внешней поверхности, оказывается более вредным, чем сама коррозия металла; эти вопросы рассматриваются в главе XI.

### Вытеснение водорода цинком.

В случае цинка, у которого начальная э. д. с. процесса коррозии больше, чем у железа, а перенапряжение водорода выше, примеси играют значительно большую роль. На фиг. 67 прямолинейная зависимость для чистого цинка говорит о медленном выделении водорода без тенденции к ускорению со временем; на таком материале катодами и анодами должны служить смежные точки<sup>1</sup>; возможно, что на данной точке протекает катодная реакция в один момент, а в следующий момент она претерпевает анодное растворение. Однако при наличии в цинке второго металла коррозия обычно ускоряется и по мере накопления второго металла в виде темной губки на поверхности цинка становится очень быстрой. Прямолинейной зависимости между коррозионными потерями и временем не наблюдается. В этом случае второй металл является катодом, а цинк анодом<sup>2</sup>. Металлы, больше всего способствующие коррозии цинка в 0,5 н.  $H_2SO_4$  (медь и железо), как было выяснено путем независимых электрохимических экспериментов, обладают низким перенапряжением<sup>3</sup>. Однако некоторые другие металлы замедляют коррозию, в особенности алюминий, который легко образует кислотостойкие пленки, затрудняющие доступ реагентов к поверхности металла (см. стр. 295). Свинец замедляет коррозию на ранних стадиях, но по прошествии 7 час. коррозия цинка, содержащего свинец, идет, по крайней мере, почти с такой же скоростью, как в случае цинка, не содержащего



Фиг. 67. Влияние небольших присадок к цинку на коррозию его в 0,5 н. серной кислоте (Вондрачек и Изок-Крижко).

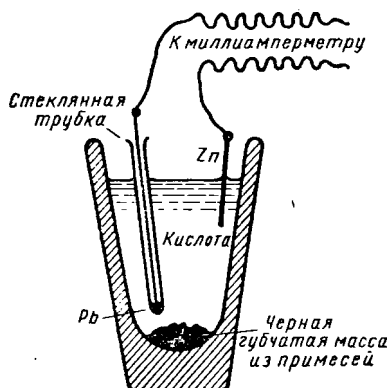
<sup>1</sup> Особых причин для пространственного разделения анодных и катодных участков нет. Если в случае цинка в растворе хлористого натрия продукты анодной и катодной реакций появились бы в смежных точках, то образовалась бы пленка гидрата окиси цинка, препятствующая подходу реагентов к металлу; в кислотах же пленка практически образоваться не может.

<sup>2</sup> Если второй металл образует новую фазу в цинке, то она останется в виде нерастворенного остатка. Если же он образует твердый раствор с цинком, то сначала он растворится а затем высадится обратно на цинке в виде губки.

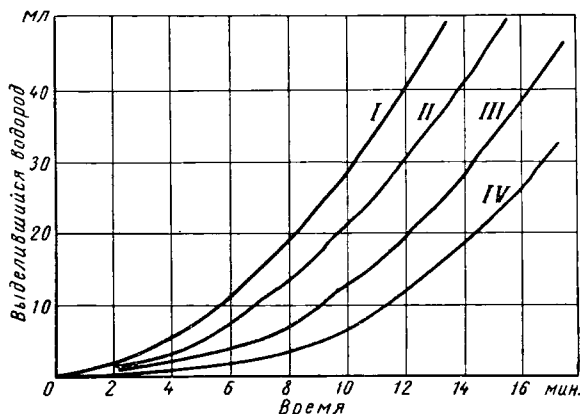
<sup>3</sup> Часто говорят, что «объяснение» влияния примесей на скорость коррозии цинка в кислоте, основанное на «перенапряжении», представляет собой тот случай, когда явлению не дают объяснения, а называют «ученым именем». Это не совсем правильно. Перенапряжение — это величина, которая может быть измерена электрохимическими методами совершенно независимо от коррозии металлов в кислотах. Если мы принимаем его существование, то факт ускорения коррозии цинка в кислоте при наличии в нем некоторых примесей в небольших количествах получает объяснение без дополнительных предположений.

свинца. Олово также понижает скорость коррозии на ранних стадиях, но через несколько часов коррозия идет быстрее, чем у цинка, не содержащего олова. Причины этого сложны, но можно утверждать, что при введении в твердый раствор любого сравнительно благородного металла наиболее вероятно торможение анодной реакции; позже, когда он вновь выделится (в виде губки), то, по всей видимости, произойдет ускорение катодной реакции, даже если перенапряжение на нем высоко, поскольку поверхность, на которой может идти катодная реакция, становится большой. Это, вероятно, является объяснением поведения металла в тех случаях, когда после начального снижения скорости коррозии следует ее ускорение.

Технический цинк, помещенный в разбавленную кислоту, начинает корродировать медленно, но по мере того, как примеси вновь осаждаются на по-



Фиг. 68. Доказательство протекания электричества между цинком (анодом) и черным осадком из примесей (катодом).



Фиг. 69. Кривые, показывающие, что вытеснение водорода из раствора кислоты цинком сначала протекает медленно и ускоряется со временем.

верхность в виде черной пленки, выделение газа значительно ускоряется. Различные сорта цинка ведут себя по-разному; мы приведем здесь результаты ранних опытов автора с цинком, полученным методом дистилляции. В одном случае примеси в значительной степени находились на границах зерен, а на ранних стадиях наблюдение под микроскопом показало, что пузырьки выделяются преимущественно с этих границ. В другом опыте на стадии, когда вся поверхность покрылась черной губчатой массой, выделение газа происходило на всей поверхности; с части поверхности губчатая масса была стерта и было отмечено, что выделение водорода с этой части поверхности практически прекратилось, в то время как на остальной поверхности оно продолжалось.

В другом случае некоторое количество черного осадка было собрано и помещено в сосуд с закругленным дном, в который была налита кислота; в ту же кислоту была погружена полоска чистого листового цинка, подключенная к одной из клемм миллиамперметра (фиг. 68); свинцовая проволока, защищенная стеклянной трубкой (нижний конец свинца был предварительно оплавлен для получения гладкой закругленной поверхности), была подключена к другой клемме. Когда свинцовая проволока была прижата к черной губчатой массе, направление тока на миллиамперметре показало, что губка работала катодом, причем с губки выделялся газ; когда же свинцовый контакт был приподнят, то выделение газа прекратилось, а сила тока упала до низкого значения, хотя не совсем до нуля, поскольку сама свинцовая поверхность продолжала работать как мало эффективный катод. Эти и другие наблюдения не оставляют никакого сомнения в том, что осевшие обратно

примеси образуют катодные поверхности, с которых может выделяться водород [13].

Период между моментом введения цинка в кислоту и временем, когда выделение газа становится заметным, часто называют «индукционным периодом»; но этот период не имеет резкой границы; из кривых, полученных автором еще давно (фиг. 69), видно, что процесс выделения водорода развивается постепенно; на кривых II и III обнаруживаются небольшие перегибы, которые, возможно, обусловлены изменениями качества электрического контакта между обратно осажденными примесями и цинком.

**Вытеснение водорода алюминием.** При введении алюминия в кислоту также наблюдается индукционный период, но он вызван иными причинами, а не теми, которые действуют в случае цинка; при коррозии алюминия в кислотах индукционный период обусловлен небольшой скоростью растворения образовавшейся на воздухе пленки окиси алюминия, без удаления которой не может начаться быстрая коррозия металла.

В случае загрязненного алюминия индукционный период значительно короче, чем у алюминия высшей чистоты, а в концентрированной соляной кислоте он значительно короче, чем в разбавленной кислоте. Если алюминий погружается в сравнительно разбавленную кислоту после того, как он на короткое время погружался в концентрированную кислоту, коррозия его начинается немедленно; в противном случае в разбавленной кислоте был бы отмечен индукционный период. Причину, почему индукционный период, который в случае загрязненного металла продолжается минуту, может у алюминия высшей чистоты равняться нескольким дням, легко понять. В чистой окиси, образующейся на чистом алюминии, имеется мало дефектов в решетке, так что скорость ее растворения кислотой небольшая; кроме того, даже если в некоторых точках окись растворилась, обнажая металл, поверхность, на которой чистая окись продолжает оставаться, не может служить эффективным катодом вследствие слабой электронной проводимости. Поведение алюминия разной чистоты в кислоте рассматривается в литературе [14].

Тот факт, что растворение невидимой пленки на алюминии в кислоте требует значительного отрезка времени, а пленка на железе исчезает за несколько минут или даже секунд, обусловлен тем, что ионы алюминия существуют только в виде трехвалентных, поэтому на алюминии невозможно растворение пленки, сопровождающееся ее восстановлением; в случае же железа такое растворение пленок имеет место и является причиной того, почему процесс растворения этих пленок на железе протекает быстро. Однако наличие ионов второго (благородного) металла в электролите создает условия для выделения его на поверхности алюминия и это может ускорить начало коррозии. Чистый алюминий, помещенный в разбавленную кислоту, практически не вытесняет водорода на протяжении часов или даже дней, но если добавить следы соли платины к кислоте, то металлическая платина выделится в виде черной губчатой массы и коррозия начнется сразу. Как показали Миллер и Лоу, наличие меди в алюминии может значительно ускорить коррозию по двум причинам: 1) может улучшиться электронная проводимость оксидной пленки и 2) может иметь место вторичное выделение металлической меди, которая явится значительно более эффективным катодом по сравнению с окисью алюминия даже на тех участках, где оксидная пленка тонка (стр. 180). По представлениям Страуманиса, анодные и катодные реакции происходят в порах пленки; те поры, где кислота контактирует с алюминием, служат анодами, а поры, заполненные осадками благородных металлов, — катодами. Эта картина несколько отличается от того, что показано на фиг. 43, стр. 184 [15].

Электрополированный алюминий, пленка на котором очень тонка, при погружении в 10 н. HCl начинает вытеснять водород сразу, причем реакция идет бурно. Однако, если некоторое время между электрополировкой и погру-

жением в кислоту металл выдержать на воздухе, то сначала он ведет себя как относительно инертный металл; скорость коррозии становится большой лишь по окончании индукционного периода, который, вероятно, представляет собой время, необходимое для растворения оксидной пленки [16].

То, что индукционные периоды в случае цинка и алюминия обусловлены двумя разными причинами, иллюстрируется различным поведением этих двух металлов в растворе кислоты, являющейся одновременно и окислителем, в котором катодная реакция может протекать без выделения водорода. В азотной кислоте коррозия чистого алюминия идет медленнее, чем загрязненного алюминия; это, вероятно, как и в случае соляной кислоты, объясняется более длительным отрезком времени, требующимся для растворения чистой окиси. Наоборот, спектрально чистый цинк корродирует в растворе, содержащем соляную кислоту и азотнокислый калий (раствор можно рассматривать, как содержащий азотную кислоту, поскольку в нем имеются как ионы  $H^+$ , так и  $NO_3^-$ ), так же быстро, как и обычный цинк [17].

**Факторы, контролирующие скорость растворения оксидных пленок в кислотах.** Нет никаких оснований для сомнений, что только что описанное различие в поведении цинка и алюминия связано с более быстрым растворением в кислоте окиси цинка, чем окиси алюминия. Скорость растворения окисла нельзя определять по результатам экспериментов, проведенных со случайными образцами порошкообразных окислов из лабораторных банок, так как размеры зерен порошков, как правило, неодинаковы и поверхности, принимающие участие в опытах, различны. В случае компактного окисла (в том виде, как его находят в земле) окись цинка растворяется значительно скорее окиси алюминия, которую в учебниках минералогии характеризуют как «нерастворимую» в кислотах, понимая под этим «медленно растворимую». Однако это не отвечает на вопрос, почему окись цинка растворяется гораздо быстрее, чем окись алюминия. Давно чувствуется потребность в экспериментальном исследовании скоростей растворения различных окислов и их зависимости от кристаллического строения и структуры дефектов.

Вероятно, основой наиболее правдоподобного объяснения являются дефекты решетки. Окись цинка содержит избыток металла по сравнению с формулой  $ZnO$ . Если избыток металла внедрен в решетку, то он может легко перейти в раствор, а процесс растворения, сопровождающийся разрыхлением структуры, раз начавшись, вероятно, будет продолжаться. Окись никеля, имеющая аналогичную формулу, содержит меньше металла, чем это соответствует формуле  $NiO$ , и она стойка в кислотах. Никель, на котором имеются цвета побежалости, может находиться в кислоте в течение некоторого времени без заметного исчезновения этих цветов. Чистая окись алюминия, которая лишь очень медленно растворяется в кислотах, как полагают, имеет состав, довольно близкий к  $Al_2O_3$ ; наличие железа или меди в окиси алюминия должно увеличить отношение металлических ионов к кислородным ионам, поскольку в этом случае трехвалентные ионы, вероятно, замещаются двухвалентными. Оказывается, что пленка загрязненной окиси алюминия, содержащей такие металлы, растворяется быстрее, чем пленка чистой окиси алюминия; как уже указывалось, индукционный период у загрязненного металла значительно короче, чем у чистого.

**Разностный эффект.** Много внимания было уделено эффекту, вызываемому контактом платины с металлом, вытесняющим водород из кислоты. В случае цинка скорость коррозии контролируется в основном катодной реакцией; она определяется скоростью, с которой водород может выделяться на примесях. Если в кислоту ввести платину, имеющую электрический контакт с цинком, то этим обеспечивается эффективная катодная поверхность и суммарное количество выделяющегося водорода увеличивается, но объем водорода, выделяющегося на поверхности цинка, уменьшается. Это явление, впервые наблюдавшееся Тилем, известно под названием «положительный

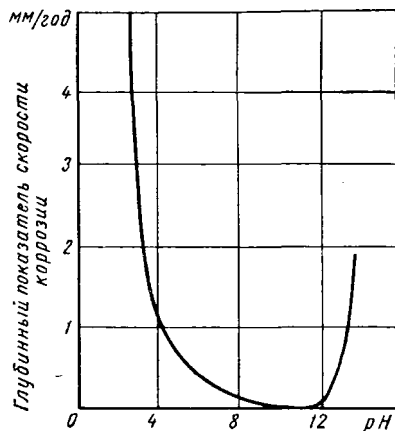
разностный эффект». Если этот же эксперимент повторить, только не с цинком, а с алюминием, скорость коррозии которого контролируется скоростью анодной реакции и определяется состоянием пленки, то контакт с платиной часто увеличивает не только общую скорость коррозии, но также и количество водорода, выделяющегося на алюминии, поскольку более интенсивная коррозия вызывает более сильное повреждение пленки. Это в действительности подтверждается визуальным наблюдением. Такое явление известно под названием «отрицательный разностный эффект». Отрицательный эффект обнаружен также в случае магния в растворе хлористого магния, что подтверждает мнение Уитби об окисной пленке на магнии как факторе, контролирующем скорость его коррозии. Алюминий в растворе щелочи (в котором пленка быстро разрушается и без контакта с платиной) или амальгмированный алюминий в кислоте (пленка у такого алюминия практически не обладает защитными свойствами, о чём говорит повышенная реакционная способность амальгмированного металла во многих растворах) обнаруживают положительный разностный эффект. Во фтористоводородной кислоте, в которой алюминий и титан растворяются легче, чем в большинстве других кислот, эти металлы показывают положительный разностный эффект.

Дополнительные сведения по этому вопросу могут быть найдены в литературе [18].

**Вытеснение водорода из растворов щелочей.** Большинство металлов, образующих простые катионы, в кислотах растворяются; с повышением же pH раствора коррозия часто замедляется, а затем в щелочной области вновь возрастает. Так, цинк (фиг. 70) быстро корродирует в кислых растворах, образуя растворимые соли цинка; его скорость коррозии минимальна при pH около 11, а в отщелоченных растворах эта скорость вновь заметно возрастает. В концентрированном растворе едкого натра цинк образует цинкат натрия  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ , который диссоциирует на ионы  $2\text{Na}^+$  и  $(\text{ZnO}_2)^{2-}$ . Как полагают, минимум при pH=11 соответствует условиям, при которых растворимость гидроокиси минимальна. Кривая, приведенная на фиг. 70, была опубликована Ротели и др. [19].

Такое поведение характерно не только для цинка. У большинства металлов отмечается увеличение скорости коррозии на кислом и щелочном концах шкалы pH, хотя положение минимума для различных металлов разное. В случае алюминия минимум наблюдается в области слабо кислых растворов; увеличение скорости коррозии на щелочном конце весьма заметно. В связи с быстрой коррозией алюминия в растворах кальцинированной соды, приводящей к образованию растворимого алюмината натрия, возникли серьезные затруднения при использовании алюминиевой посуды в первые годы после ее появления (см. стр. 21).

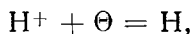
К числу металлов, у которых наблюдается повышение скорости коррозии на щелочном конце шкалы pH, относятся также олово и свинец, образующие станниты и плумбиты соответственно; медь дает куприты, но если в коррозионной среде отсутствует растворенный кислород, то ее коррозия как в кислых, так и щелочных растворах не может быть большой. Минимум в случае коррозии свинца наблюдается при pH около 8, а в случае меди — между 8 и 9. У кадмия не отмечено никакого увеличения скорости коррозии в области щелочных растворов [20].



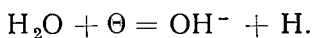
Фиг. 70. Влияние pH на коррозию цинка (Ротели, Кокс и Литтрл).

Некоторые металлы обладают практически абсолютной стойкостью в щелочах. Лучшими являются серебро, никель и некоторые нержавеющие стали<sup>1</sup>. Коррозионная стойкость железа в холодных разбавленных растворах едкого натра очень высокая, но оно растворяется в горячих концентрированных растворах щелочей, образуя ферроат натрия ( $\text{Na}_2\text{FeO}_2$ ); последний аналогичен цинкату натрия, но значительно менее стоек; в отличие от цинката ферроат может существовать только в присутствии концентрированной щелочи и, как будет видно при рассмотрении котельной коррозии (стр. 416), из раствора ферроата легко выделяется магнетит.

Если учесть, что концентрация водородных ионов в щелочных растворах значительно ниже, чем в кислых, то может показаться странным, что цинк и алюминий могут вытеснять водород из первых растворов так же легко, как из вторых. Однако начальная э. д. с. процесса коррозии цинка в растворе щелочи мало отличается от аналогичной величины для цинка в растворе кислоты. Снижение концентрации водородных ионов вызывает заметный сдвиг потенциала электрода  $\text{H}_2/\text{H}^+$  в отрицательном направлении, но образование таких комплексных ионов, как  $(\text{ZnO}_2)^{2-}$ , сдвигает потенциал  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  на величину такого же порядка, поскольку концентрация простых ионов цинка в щелочном растворе очень мала. Таким образом, э. д. с. меняется мало. Образование водорода в результате катодной реакции, вероятно, обусловлено не разрядом небольшого количества водородных ионов, имеющих даже в щелочном растворе



а отнятием гидроксильной части от адсорбированных молекул воды и высвобождением атомов водорода



Скорость растворения алюминия в растворах едкого натра зависит от многих факторов; процесс ускоряется при наличии примесей в металле с низким перенапряжением; зависимость этой скорости от концентрации щелочи довольно сложная [22].

**Вытеснение водорода из чистой воды.** Некоторые металлы могут вытеснять водород из воды, не содержащей электролитов. Это происходит с большой скоростью в тех случаях, когда образующаяся гидроокись хорошо растворяется в воде; широко известными примерами таких металлов могут служить натрий и калий. Таллий, обладающий менее отрицательным потенциалом, дает хорошо растворимую гидроокись, и в теплой воде, даже в отсутствие кислорода, он подвергается ощутимой коррозии; правда, кислород сильно ее ускоряет [23].

Многие другие металлы вытесняют водород из горячей воды, в особенности при температурах, значительно превышающих  $100^\circ$ . Особое значение имеет коррозия железа, гидрат закиси которого заметно растворим в воде. Эти вопросы разбираются в главе XII.

**Вытеснение водорода магнием.** Гидрат окиси магния достаточно хорошо растворим в воде и придает ей щелочную реакцию, но эта растворимость не настолько велика, чтобы предотвратить образование защитной пленки при контакте магния с холодной водой. Поэтому его коррозия протекает медленно, причем ее скорость мало увеличивается, если в воду добавляются такие соли, как нитраты или сульфаты; но она значительно возрастает в присутствии хлоридов. Во многих растворах солей скорость коррозии имеет тенденцию к понижению с течением времени, если значение рН поддерживается около 10,2; при таком рН растворимость гидрата окиси магния мала [24].

<sup>1</sup> Никель заметно корродирует в едком натре (при отсутствии добавленной воды) в области температур  $600-1000^\circ$  [21].



Примеси с низким перенапряжением оказывают очень большое влияние на коррозию магния в растворах хлоридов. Если содержание примесей ниже некоторого критического значения (0,017% для железа и 0,0005% для никеля), то скорость коррозии вскоре становится незначительной. Это, по-видимому, связано с тем, что гидроокись, получающаяся в результате взаимодействия между хлористым магнием, образующимся на аноде, и гидроокисью натрия, образующейся на катодных участках, закрывает эти участки и коррозия прекращается. При содержании примесей в количествах, превышающих эти пределы, коррозия не прекращается и продолжается с большой скоростью. Было высказано предположение, что если число частичек примеси достаточно большое (и поэтому они расположены близко друг к другу), то коррозия, вызываемая одной частичкой, приведет к обнажению новой частички еще до того, как сама она обособится (в результате коррозии под ней) от массы металла или покроется гидроокисью магния. Наблюдения Бека, очевидно, подтверждают такое предположение. По этим наблюдениям при добавлении 8% алюминия к чистому магнию упомянутое выше критическое значение для железа значительно меняется по величине, но оно отмечается при том же расстоянии между железосодержащими частичками, которые, как полагают, являются катодами. Если расстояние между частичками настолько велико, что одна частичка отделяется от массы металла до того, как вскрывается следующая, то скорость коррозии не достигает больших значений [25].

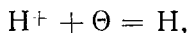
Меньшая скорость коррозии в растворах сульфатов по сравнению с растворами хлоридов, возможно, объясняется тем, что в первых гидроокись магния выделяется в виде осадка; в противном случае она находилась бы в коллоидном растворе вблизи металла. Но имеются и другие объяснения. Низкое значение критического содержания никеля приписывается низкому перенапряжению водорода на интерметаллическом соединении  $Mg_2Ni$ .

При наличии марганца в магнии отрицательное влияние железа и никеля в значительной степени нейтрализуется. Было высказано предположение, что марганец окружает частички железа и препятствует работе их как катодов. Сплавы, содержащие марганец, широко применяются в условиях возможного воздействия морской воды; на этих сплавах наблюдается тенденция к образованию золотисто-желтых защитных пленок.

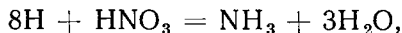
Вопросы, относящиеся к критическим содержаниям различных элементов, рассматриваются в ряде статей [26].

## КОРРОЗИЯ В КИСЛОТАХ-ОКИСЛИТЕЛЯХ

**Коррозия неблагородных металлов в азотной кислоте.** Металлы, вытесняющие водород из растворов соляной кислоты, вроде магния, алюминия и цинка, подвергаются сильной коррозии в растворах азотной кислоты; но в этом случае атомы водорода не соединяются в молекулы, а реагируют с азотной кислотой и образуют аммиак (или, вернее, азотнокислый аммоний). В некоторых случаях образуется соль гидроксиламина. Катодная реакция, вероятно, начинается разрядом ионов водорода



после чего происходит реакция вроде

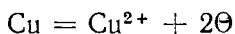


которая сама может идти постадийно. Непрерывное удаление атомарного водорода, по мере его образования, способствует поддержанию более высокой действующей э. д. с., чем в случае, когда окончательным катодным продуктом является  $H_2$ . Поэтому коррозия магния и цинка может иметь даже бурный характер; в случае магния начальная э. д. с. достаточна для очень быстрого образования атомарного водорода и какая-то его часть может избежать

окисления; поэтому, если коррозия происходит в разбавленном растворе азотной кислоты (окислительные свойства кислоты с разбавлением уменьшаются в большей степени, чем ее кислотные свойства), то в выделяющихся газах может находиться и молекулярный водород. В случае алюминия окислительные свойства азотной кислоты способствуют образованию защитной оксидной пленки, которая, как и другие полутонкие окислы, лишь медленно растворяется в кислоте. Действительно, в концентрированной кислоте коррозия идет настолько медленно, что для хранения такой кислоты и ее транспортировки могут быть использованы алюминиевые емкости. В разбавленных растворах кислоты коррозия идет быстрее, но в одинаковых растворах ее скорость значительно меньше, чем у таких благородных металлов, как медь и серебро.

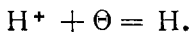
**Коррозия благородных металлов в азотной кислоте.** При коррозии таких металлов, как серебро, медь или ртуть, которые не могут вытеснять водород из растворов соляной или серной кислоты, образование водорода или веществ, богатых водородом, вроде аммиака, практически невозможно. Однако удаление атомарного водорода в результате взаимодействия с азотной кислотой, при котором образуются окислы азота ( $\text{NO}_2$  или  $\text{NO}$ ), должно привести к реакции с уменьшением свободной энергии и поэтому могущей происходить самопроизвольно. При коррозии этих металлов наблюдается характерная особенность автокаталитических реакций: коррозия ускоряется ее продуктами. Наиболее быстро она происходит в застойных местах, например в условиях, когда металлический образец опирается на стенку сосуда, в котором он находится, так что продукты реакции накапливаются около металлической поверхности. Наоборот, коррозия протекает медленно, если раствор перемешивается и продукты коррозии непрерывно удаляются от металла. Таким образом, в то время как быстрое вращение образца способствует коррозии неблагородного металла в азотной кислоте вследствие ускорения подачи свежих порций реактива, оно почти предотвращает коррозию благородного металла вроде меди. Добавка мочевины к азотной кислоте, которая, по некоторым данным, способствует коррозии неблагородных металлов, сильно замедляет коррозию меди. Мочевина разрушает азотистую кислоту и прерывает автокаталитический круговой процесс. Другие вещества, разрушающие азотистую кислоту, также замедляют коррозию меди в азотной кислоте. По данным Балежина и Парфенова, эффективным в этом отношении является гипосульфит натрия [27].

При рассмотрении такого необычного поведения удобно разделить весь процесс на анодную и катодную реакции, даже если они протекают в одних и тех же точках. Анодная реакция вроде

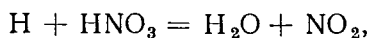


несомненно такая же, как и при коррозии меди в серной кислоте в присутствии кислорода, и не нуждается в комментариях. Ненормальность поведения, несомненно, связана с катодной реакцией, поскольку ее обнаруживают при изучении процессов в электролизерах типа  $\text{Pt}/\text{HNO}_3/\text{Pt}$ , работающих от внешней э. д. с.; в этом случае в катодной реакции восстановления азотной кислоты в азотистую также наблюдаются характерные черты автокаталитических процессов; добавление азотистой кислоты (продукт восстановления) ускоряет эту реакцию, а перемешивание, которое удаляет азотистую кислоту с поверхности электрода по мере ее образования, ее замедляет; она тормозится также при добавлении мочевины, которая разрушает азотистую кислоту [28].

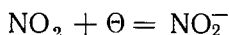
Теперь рассмотрим, что происходит с медью в растворе азотной кислоты. Катодная реакция, вероятно, начинается как обычно:



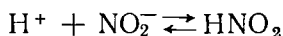
Если атомарный водород накапливается, то э. д. с. процесса вскоре должна стать равной нулю; если он удаляется с такой же скоростью, как образуется, в результате такой реакции, как



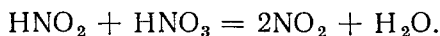
коррозия может продолжаться. Эта реакция требует соударения двух частиц, находящихся в соответствующем энергетическом состоянии, и поэтому ее скорость может быть небольшой. Однако, как только молекулы  $\text{NO}_2$  накопятся у электродной поверхности, возникают благоприятные условия для быстрой самоускоряющейся реакции. Если, как это иногда случается, небольшое количество перекиси азота содержится непосредственно в кислоте, то такие условия имеются уже с момента погружения в нее металла. Адсорбированная молекула  $\text{NO}_2$  может принять электрон, не дожидаясь соударения со второй частицей, поэтому реакция



относится к простым реакциям, могущим протекать с большой скоростью. Ион  $\text{NO}_2^-$  — это ион азотистой кислоты, а известно, что равновесия типа

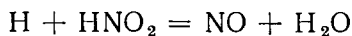


быстро устанавливаются; поэтому часть времени  $\text{NO}_2^-$  должен существовать в виде  $\text{HNO}_2$ , и можно ожидать, что последняя прореагирует с молекулой азотной кислоты, образуя две молекулы  $\text{NO}_2$ :

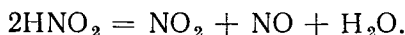


Из этих молекул будет получено по два иона  $\text{NO}_2^-$ , которые дадут четыре молекулы  $\text{NO}_2$ , а затем появятся 8, 16, 32 . . . молекулы и т. д. Теперь понятно, почему после короткого индукционного периода реакция становится самоускоряющейся и протекает с большой скоростью, если только цепь событий не будет нарушена перемешиванием, которое удаляет азотистую кислоту от металлической поверхности, или наличием в растворе мочевины, которая ее разрушает<sup>1</sup>.

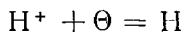
Может показаться, что ускорение должно продолжаться беспредельно до тех пор, пока не произойдет взрыв; фактически же по мере накопления достаточного количества азотистой кислоты становятся возможными и другие реакции, как например



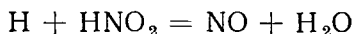
или



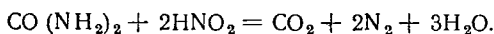
Любая из этих реакций приводит к образованию одной молекулы  $\text{NO}$  и к разрушению одной молекулы  $\text{HNO}_2$  (поскольку во втором случае в связи с образованием  $\text{NO}_2$  одна молекула  $\text{HNO}_2$  регенерируется). Предположим, что имеет место первая реакция. Когда достигается стационарное состояние, при котором концентрация азотистой кислоты становится постоянной, ее разрушение в результате реакций



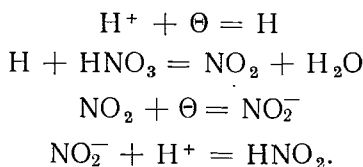
и



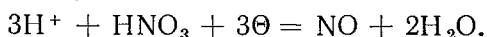
<sup>1</sup> В литературе приводятся различные уравнения для реакции между азотистой кислотой и мочевиной, но, если рассматривать мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  как ангидрид карбоната аммония, то можно ожидать выделения  $\text{CO}_2$  и образования нитрита аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , который, как хорошо известно, легко распадается на азот и воду. Фактически одновременно образуются и другие вещества, но основное уравнение может, вероятно, быть выражено в виде



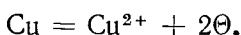
количественно должно точно соответствовать ее образованию в результате следующего ряда последовательно происходящих реакций:



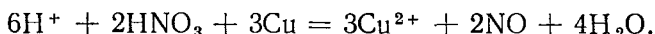
Таким образом, полное уравнение катодной реакции для стационарных условий может быть получено, если сложить все шесть уравнений вместе:



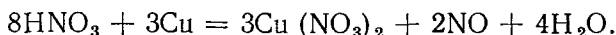
Этой реакции должна соответствовать анодная реакция



Чтобы достигнуть равенства в электрических зарядах катодную реакцию надо удвоить, а анодную — утроить; полное уравнение реакции выражается в виде

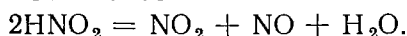


В этом уравнении количество электронов балансируется, но в нем остаются несбалансированными катионы; поэтому к обоим сторонам уравнения следует добавить по 6  $\text{NO}_3^-$ ; окончательное уравнение в молекулярной форме имеет вид:



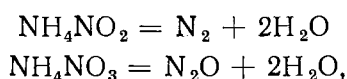
Именно такое уравнение действия азотной кислоты на медь приводится в элементарных учебниках. Очевидно, это уравнение выражает реакцию, которая происходит после достижения стационарного состояния, когда концентрация азотистой кислоты перестает нарастать.

К таким же выводам можно придти, если считать, что разрушение азотистой кислоты идет по другому уравнению:

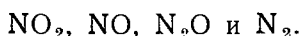


Различные точки зрения на механизм катодной реакции при коррозии в азотной кислоте (достаточно согласующиеся между собой) описаны в работах [29]. Коррозия в азотной кислоте серебра рассматривается Раубом [30].

**Коррозия железа в азотной кислоте.** Мы видели, что в результате реакции азотной кислоты с большинством неблагородных металлов получаются соединения, богатые водородом (вроде солей аммония или гидроксилamina), в то время как при аналогичной реакции с благородными металлами образуются соединения, богатые кислородом (такие, как  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  или  $\text{NO}$ ). В случае железа проявляются свойства обеих групп и образуются как аммонийные соли, так и азотистая кислота и газы  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ . Поскольку при нагревании азотистокислого аммония и азотнокислого аммония получаются соответственно азот и закись азота:



неудивительно, что среди выделяющихся газов находится некоторое количество азота и закиси азота; таким образом, мы здесь встречаемся с целой серией газов:



Действие разбавленной азотной кислоты на железо начинается медленно с тенденцией к переходу в бурную реакцию, но механизм автокаталитического ускорения в этом случае может быть более сложным, чем при коррозии меди. Окись азота ( $\text{NO}$ ), образующаяся при коррозии меди в азотной кислоте, выделяется из раствора (и окисляется до красной  $\text{NO}_2$  только при смешении с воздухом), а в случае железа она может остаться в растворе, соединившись с солями закисного железа, образуя коричневое растворимое нитрозосоединение вроде  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NO}$ . Это  $\text{NO}$  может затем опять окислиться азотной кислотой и, таким образом, вновь участвовать в коррозионном процессе. Коричневая жидкость, прилипающая к железному образцу, находившемуся в азотной кислоте лишь до тех пор, пока не началась бурная реакция, содержит нитрозосоединение.

В то время как довольно разбавленный раствор азотной кислоты (уд. вес 1,2) бурно реагирует с железом с выделением красных паров, концентрированная кислота (уд. вес 1,4) вызывает сначала слабую реакцию, которая вскоре замирает и металл становится пассивным. По своему поведению в азотной кислоте различные сорта железа могут иметь свои особенности; в случае листового электролитического железа, выплавленного в вакууме, которое применял автор в своих ранних опытах, сначала выделялось несколько газовых пузырьков, но по истечении примерно двух минут реакция прекращалась. Однако, если полоску железа погрузить в концентрированную кислоту лишь частично, а затем вынуть ее и дать возможность кислоте стекать, то в какой-то момент совершенно внезапно начинается бурная реакция; обычно она начинается в верхнем участке смоченной части поверхности и быстро распространяется вниз. Эта реакция вскоре прекращается, и, если образец вновь погружается в кислоту, то никакой реакции уже не происходит. Если в процессе этой бурной реакции образец вновь погружали в кислоту с помощью такого движения, которое обеспечивало удаление продуктов коррозии с его поверхности, то реакция прекращалась. Но если образец вводился осторожно, причем неполностью, а лишь частично, то реакция прекращалась на основной части поверхности, но продолжала бурно протекать у ватерлинии; вскоре по этой линии отмечалось сквозное разъедание и нижняя часть образца падала на дно сосуда; там она обычно оставалась, не подвергаясь коррозии [31].

Особый вид коррозии у ватерлинии, наблюдавшийся автором, а также Хеджесом при несколько иных условиях, вероятно обусловлен тем, что в процессе начальной реакции, даже при небольших ее размерах, используются молекулы  $\text{HNO}_3$  и образуются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , в результате уменьшается отношение  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ . Если перемешивания нет, то это отношение, которое в самом начале достаточно велико, чтобы обеспечить пассивность, может на отдельных участках снизиться настолько, что создаются условия для бурной реакции. Условия в зоне мениска способствуют развитию коррозии, так как эта зона менее доступна для пополнения концентрированной кислотой, чем основная часть поверхности; кроме того, окислы азота могут выделяться из нее в воздух.

В некоторых опытах автора было отмечено, что во время бурного выделения газов на несмоченных поверхностях над ватерлинией появлялись цвета побежалости; это дает основания предполагать, что может быть  $\text{NO}_2$ , а не азотная кислота является окислителем, ответственным за образование оксидной пленки на металле. Это предположение еще требует доказательств, но оно объяснило бы, почему пассивность на железе устанавливается не сразу по погружению в концентрированную азотную кислоту, поскольку для образования  $\text{NO}_2$  требуется время; в результате начального процесса коррозии происходит автокаталитическое накопление  $\text{NO}_2$  и  $\text{HNO}_2$  путем, который разбирался при обсуждении вопроса коррозии меди. По достижении определенной концентрации  $\text{NO}_2$  его окислительная способность становится

достаточной для образования оксидной пленки на металле. Однако, возможно, что окислителем, участвующим в образовании оксидной пленки, является  $\text{HNO}_2$ <sup>1</sup>.

О природе образующейся пленки высказывались различные мнения. Одно время думали, что ни один из известных окислов железа не обладает требуемыми свойствами. Поскольку, однако, полоска железа с цветами побежалости, полученными в результате нагрева, может быть погружена в концентрированную азотную кислоту и потери цвета при этом не наблюдается, очевидно, нет необходимости говорить о каком-то особом окисле. Несомненно, что пленка, образующаяся в азотной кислоте или в аналогичном сильном окислителе, содержит больше кислорода по сравнению с пленкой, полученной нагреванием на воздухе, а это значит, что в ее решетке меньше дефектов. Пленка окиси железа, полученная нагреванием железа на воздухе, содержит меньше кислорода, чем это соответствует формуле  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (см. стр. 32), что говорит о наличии дефектов в решетке. Пленка должна обладать лучшими защитными свойствами, если в ней этих дефектов не будет.

С помощью оптического метода Тронстада было найдено, что толщина пленки, образующейся в азотной кислоте, на железе равна 25—30 Å, а на стали — 100 Å. Однако на отдельных участках пленка была толще, чем на других; на некоторых образцах, при рассмотрении их под малыми углами, наблюдаются интерференционные цвета. Толщина пленки, получавшейся в хромовой кислоте, 30—40 Å. С помощью оптического метода, вероятно, измеряется толщина пленки на участках поверхности, параллельных главной плоскости; окись, образующаяся на внутренних трещинах, не мешает этим измерениям. Таким образом, с помощью этого метода мы получаем лучшее для наших целей представление о толщине, чем с помощью других методов [33].

Подробное обсуждение электрохимического механизма процесса образования этой пленки приводится в ряде статей [34].

С точки зрения практического использования на пассивность железа и стали в азотной кислоте нельзя полагаться; иногда она нарушается и развивается бурная коррозия. В опытах автора (стр. 303) большинство образцов, запассивированных в концентрированной азотной кислоте, а затем быстро промытых водой, не выделяло металлической меди при погружении их в 0,05 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ <sup>2</sup>. Но иногда образец быстро покрывался медью. Такое необычное поведение, возможно обусловленное наличием какого-либо дефекта на поверхности, редко проявляется на малых образцах, но вероятность нарушения пассивности значительно увеличивается, если поверхность большая (например, поверхность аппарата на химическом заводе). Если нарушение пассивности началось, то уменьшение отношения  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$  в растворе в результате реакции, начинающейся на этом участке, вероятно, приведет к расширению области депассивации. Поэтому применение углеродистой стали для хранения или перевозки азотной кислоты небезопасно. Однако для смесей азотной и серной кислот такая сталь часто применяется в промышленности, поскольку любая образующаяся вода будет прочно связываться молекулами серной кислоты; в этом случае любое начало нарушения

<sup>1</sup> Факт пассивируемости нержавеющей стали в серной кислоте, содержащей NO, недавно отмеченный в лаборатории Фонтана, а также то, что этому противодействует наличие мочевины в растворе, можно интерпретировать аналогичным образом. Мочевина разрушает  $\text{HNO}_2$  [32].

<sup>2</sup> Более поздние опыты с железом, на котором цвета побежалости были получены нагреванием, показали, что на результаты опытов влияет pH раствора медной соли, а также природа аниона. Образцы, выделявшие медь из одного раствора, не выделяли ее из другого; суждение по результатам испытания в растворе медной соли о том, что образец находится в «активном» или «пассивном» состоянии, не имеет смысла, если не приводятся точные данные об этом растворе [35].

пассивности не имеет условий ни для расширения, ни для продолжения (см. стр. 306).

Во многих отношениях поведение железа в азотной кислоте противоположно его поведению в соляной или разбавленной серной кислоте. Высокая плотность анодного тока благоприятствует наступлению пассивности (стр. 222) и поэтому в граничных условиях контакт с благородным металлом может вызвать пассивность активного металла. Например, кислота уд. веса 1,4 почти всегда пассивирует железо, а в кислоте с уд. весом 1,2 оно почти всегда сильно корродирует; поведение железа в кислоте с уд. весом 1,3 непостоянно и может зависеть от предыстории металла. Если образец железа запассивировался, то контакт с цинком переведет его в активное состояние, а если образец находится в активном состоянии, то контакт с платиной может сделать его пассивным. Можно напомнить, что в разбавленной соляной кислоте контакт с платиной приводит к увеличению скорости коррозии, а контакт с цинком, наоборот, к ее уменьшению. Много интересных данных по влиянию контакта приводится в старой переписке между Шенбейном и Фарадеем [36]. Интересные опыты и хороший обзор по данному вопросу выполнены Хиткотом [37].

**Действие серной кислоты на металлы.** Разбавленную серную кислоту обычно рассматривают как необладающую окислительными свойствами; концентрированная же серная кислота такими свойствами обладает, причем сама восстанавливается до сернистого газа. Она пассивирует железо. Для хранения на заводах достаточно концентрированной кислоты обычно применяются стальные или чугунные емкости; случайное разбавление кислоты до концентрации ниже безопасной (обычно около 68%, но она зависит от металла) может иметь серьезные последствия. Не следует забывать возможность поглощения воды из воздуха. Также не следует считать, что если данный образец стали стоек в кислоте вначале, то такое поведение стали обязательно будет продолжаться и в дальнейшем. Иногда внешний слой емкости из томасовской стали обладает стойкостью против серной или азотной кислоты, но после того как кислота, медленно разъевши этой слой, проникнет к зоне сегрегации, процесс коррозии пойдет быстро [38].

Различие между действием разбавленной и концентрированной серной кислоты видно из того, что коррозия в разбавленной кислоте в присутствии кислорода в значительной степени ускоряется (так же, как и коррозия в соляной кислоте), а на коррозию в концентрированной серной кислоте, которая сама является окислителем, кислород почти не оказывает влияния (это же наблюдается и с азотной кислотой). Такие закономерности были выявлены в ранних опытах Уитмена и Рассела [39]. Некоторые интересные кривые, показывающие, как скорость коррозии в азотной и серной кислотах сначала растет с повышением концентрации, а затем падает, приводятся Шикорром [40].

Коррозия железа в 75%-ной серной кислоте сильно замедляется, если в кислоте содержится серноокислая закись железа, поэтому при движении кислоты скорость коррозии больше, чем в стационарных условиях, когда серноокислая закись железа в растворе может накапливаться [41].

**Коррозия железа и стали в смеси азотной и серной кислот.** Выше уже приводилось объяснение, почему в промышленных условиях нельзя полагаться на пассивность железа в азотной кислоте. Если в уязвимой точке начинается коррозия металла, то выделение окислов азота снизит отношение  $N_2O_5/H_2O$ ; концентрация кислоты перестанет быть пассивирующей, и пойдет активная коррозия. В результате многих реакций с участием азотной кислоты в химической промышленности в качестве одного из продуктов образуется вода, так что концентрация кислоты на отдельных участках может снизиться. Если, однако, в растворе присутствует и обладающая сродством к воде серная кислота, то активность свободной воды может быть

небольшой. Это, несомненно, является причиной того, почему в промышленности можно пользоваться аппаратами из малоуглеродистой стали и чугуна для реакции нитрования органических веществ, несмотря на образование воды. Однако за составом смеси кислот следует тщательно следить; отработанная кислота должна обезвоживаться и пополняться свежей азотной кислотой. Каней и Хеншол утверждают, что если содержание в смеси воды не более 32%, а серной кислоты не менее 12%, то смесь азотной и серной кислот может находиться в аппарате из малоуглеродистой стали или чугуна; в случае чугуна нужно обратить серьезное внимание на его структуру. Графит в нем должен быть первичным (выделившимся из расплава), а не вторичным (образующимся при распаде твердого цементита). Применение пористого литья, пропускающего жидкость насквозь, недопустимо, так как концентрированная кислота в случае проникновения через поры наружу поглотит влагу из атмосферы и начнется коррозия чугуна с внешней поверхности [42].

На химических заводах часто пользуются треугольными диаграммами, отображающими коррозионную активность смесей  $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , из которых сразу видно, какие смеси являются опасными, а какие безопасными для различных целей. Много полезных сведений было собрано Рабальдом [43], а также Диллоном [44]; последний рассматривает также и вопросы коррозии в парах кислот.

Предельные безопасные составы кислот, однако, меняются в зависимости от материала. Рекомендуются, чтобы в сталях, предназначенных для аппаратуры, контактирующей со смесями кислот, содержание серы было небольшим, а углерода — повышенным [45].

Другая смесь кислот, представляющая интерес для промышленности, — смесь, получающаяся в башенном процессе производства серной кислоты. Она содержит окислы азота в количестве, достигающем 10% (если их выразить через  $\text{HNO}_3$ ), а ее основная составляющая — серная кислота. В этой смеси железо начинает корродировать, но скорость его коррозии быстро падает вследствие образования защитного слоя, состоящего, как показала Литвинова [46], из сернокислого окисного железа. Толщина слоя может быть около 3 мк. С увеличением количества окислов азота в смеси коррозия вначале ускоряется, зато и прекращается она быстрее.

**Коррозия в смесях кислот, не обладающих окислительными свойствами, с окислителями.** На стр. 290 указывалось, что медь, которая в отсутствие кислорода в разбавленной кислоте слабо корродирует, растворяется быстро при наличии в ней этого газа. Окислитель с более высокой растворимостью может ускорить коррозию еще сильнее. В присутствии двуххромовокислого калия или хлорноватокислого калия коррозия меди в разбавленной серной кислоте происходит быстро [47].

Коррозия железа в кислотах, не являющихся окислителями, из которых оно способно вытеснять водород, происходит быстрее, если в кислоте содержится азотнокислый калий, хлорное железо или другой окислитель. В этих случаях водород не образуется. Максимальная скорость коррозии, за которой могли бы поспевать электрохимические реакции, настолько велика, что при обычных условиях она ограничивается скоростью доставки к металлу реагента, т. е. доставкой окислителя, если в избытке находится кислота, или доставкой кислоты, если в избытке окислитель. Это было выявлено в обширных опытах Кинга, который изучал поведение чистого железа в различных кислотах, содержащих азотнокислый калий или хлорное железо, при различных скоростях перемешивания и температурах. В соляной кислоте, содержащей хлорное железо, скорость коррозии при малых скоростях перемешивания контролировалась только диффузией (скорость увеличивалась в 1,35 раза с повышением температуры на  $10^\circ$ ). При более высоких скоростях перемешивания химическая или электрохимическая реакция на металлической



поверхности начинает не поспевать за скоростью подачи реагентов и процесс диффузии перестает определять скорость реакции; в этих условиях скорость коррозии на каждые  $10^\circ$  увеличивается в 2—2,4 раза. Ясно, что в тех случаях, когда скорость коррозии контролируется только диффузией через почти неподвижный диффузионный слой, прилегающий к металлу (толщина его в перемешиваемом водном растворе, по мнению Боудена и Агара, 0,001—0,005 см; с увеличением скорости перемешивания он становится тоньше), она не должна зависеть от природы корродирующего металла. В ранней работе Ван-Наме и Хилла показано, что у ряда металлов скорость коррозии в сильно-кислом растворе хлорного железа почти одинаковая. Это же наблюдается при коррозии металлов в растворе, содержащем йод и йодистую соль [48].

В некоторых случаях окислитель может вызвать пассивность, особенно, если при погружении металла в кислоту на нем уже имеется пленка. Цвета побежалости, образовавшейся на железе в результате нагрева, исчезают в 0,01M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  примерно за 1 мин.; но если в том же растворе дополнительно содержится хромовая кислота в относительно больших количествах (0,1M), то цвета не изменяются и после 24 час. пребывания металла в растворе. Однако если в избытке находится серная кислота, то результаты получаются иные. Скорость коррозии железа, на котором нет никаких цветов побежалости, в 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с увеличением концентрации хромовой кислоты до 0,02M непрерывно повышается [49].

Гатос нашел, что скорость растворения железа в 1 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сначала с добавлением ионов трехвалентного железа до 0,47 г·ион/л увеличивается, а затем снижается; при концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ , равной 4,0 г·ион/л, она вновь доходит до значения скорости растворения в кислоте, не содержащей трехвалентных ионов железа. Возможно, что это объясняется анодной поляризацией. При малой концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  выделяется водород; но этот процесс имеет меньшее значение при наличии в растворе больших количеств  $\text{Fe}^{3+}$ . В некоторой области исследованных условий скорость коррозии контролировалась подачей  $\text{Fe}^{3+}$  [50].

## КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

**Причины кислотостойкости нержавеющей стали.** Если хромовая кислота может предотвратить разрушение пленки из окиси железа на железе или малоуглеродистой стали в разбавленной серной кислоте, а также предотвратить разрушение металла под пленкой, то можно предположить, что и кислород, находясь в больших количествах в растворе, может защитить и пленку и металл. Выше указывалось (стр. 211), что после перевода железа в пассивное состояние с помощью анодной обработки в кислоте ток может быть на мгновение выключен и пассивность при этом не утрачивается. Очевидно, кислород, образующийся в результате анодной обработки и, возможно, находящийся в особо активной форме, может (пока он еще имеется) предотвратить восстановление окиси железа, поскольку восстанавливается преимущественно он сам. Однако при слишком длительном перерыве в подаче тока остаточный кислород будет использован, железо активируется и должно пассивироваться заново. Эксперименты Бервика с железом, на котором цвета побежалости были получены термическим путем, показали, что и в этом случае возможен аналогичный перерыв (только более длительный) в пропускании тока без потери пассивности. Продолжительность перерыва, после которого еще не терялась пассивность, значительно менялась от образца к образцу; она росла с увеличением времени пропускания тока до перерыва. В 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $24^\circ$  она иногда превышала 1 мин., а при  $6^\circ$  приближалась к 5 мин. Непостоянство результатов можно объяснить спорадическим характером образования несплошности в пленках. Однако, по-видимому, существует верхний предел для продолжительности перерыва в пропускании тока, при

которой пассивность еще не теряется; это может быть связано с ограниченной растворимостью кислорода, поскольку ясно, что при понижении концентрации кислорода до определенного значения должно преимущественно идти восстановление окиси. Такое объяснение кажется вполне приемлемым для различных случаев: 1) когда остаточный кислород растворен в жидкости; 2) если он находится в твердой окисной пленке, образующаяся, как многие специалисты полагают, нестабильный высший окисел, или 3) если он находится в твердом окисле, устраняя дефекты в решетке, связанные с ионами двухвалентного железа, и придавая, таким образом, стабильность окислу [51].

Из этих результатов следует, что рассчитывать на обеспечение нелегированному железу эффективной стойкости в кислоте путем получения на его поверхности окисной пленки трудно. Из них можно также сделать вывод, что если пленка состоит из окисла, восстановление которого до двухвалентного состояния представляет большие трудности, то небольшой концентрации растворенного кислорода, обычно имеющейся в разбавленной кислоте, может оказаться достаточно для предотвращения восстановления окисла около несплошности и его последующего растворения. При этом увеличилась бы вероятность залечивания несплошностей путем окисления обнаженного металла. Очевидно, требуется легирующий компонент, нестойкий в двухвалентном состоянии, чтобы происходило восстановление кислорода (даже при малой его концентрации), а не окисла. Хром как раз является таким элементом; его нестабильность в двухвалентном состоянии видна из того факта, что из растворов его двухвалентных солей свободно выделяется водород и образуются соли трехвалентного хрома.

Эти соображения говорят о том, что давно известная стойкость железохромоникелевых сплавов в кислотах должна быть связана с наличием кислорода или других окислителей в растворе; это, в свою очередь, объясняет, почему их стойкость иногда нарушается в трудно доступных щелях. Бервик показал, что нержавеющая сталь типа 18-8, погруженная в 0,5М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в активном состоянии, сначала корродирует, но если в кислоте содержится достаточное количество кислорода, она затем становится пассивной, что видно по внезапному повышению потенциала<sup>1</sup>. Время, требовавшееся для пассивации активной нержавеющей стали, увеличивалось с уменьшением количества кислорода, вводившегося в сосуд с кислотой; при концентрации кислорода ниже определенной нержавеющей сталь вообще не могла быть запассивирована [52].

Эти наблюдения подтверждают мысль, что назначение хрома в нержавеющей стали заключается в обеспечении образования пленки, стойкой против восстановления (и последующего растворения), при условии наличия следов кислорода или окислителя в растворе. Стойкость значительно увеличивается, если в кислоте содержится вещество, поддерживающее потенциал на таком уровне, при котором восстановление пленки и ее последующее растворение становится невозможным. Эделману удалось добиться действия двухвалентных ионов меди (или других ионов, являющихся слабыми окислителями), предотвращающих коррозию в кислоте, их способностью регулировать потенциал на безопасном уровне в связи со свойствами окислительно-восстановительной системы  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  [53].

Однако, возможно, что катодное восстановление кислорода или окислителя на металлической меди, выделяющейся на поверхности, протекает легче и благодаря этому не происходит восстановление пленки и ее последующее растворение. Никель не входит в состав окисла, и металлическая фаза

<sup>1</sup> Специальными экспериментами было показано, что при повышении потенциала коррозии прекращалась; поэтому в данном случае скачок потенциала может быть принят в качестве надежного критерия прекращения коррозии.

непосредственно под пленкой должна иметь повышенное содержание этого металла. Возможно, что его действие аналогично действию меди. Это объяснило бы, почему нержавеющая сталь, содержащая никель в качестве аустенитообразующего элемента, более стойка в коррозионном отношении, чем сталь, в которой таким элементом является марганец.

В таком же разрезе можно объяснить интересные наблюдения Томашова, заключающиеся в том, что отложения несплошного слоя платины или меди на нержавеющей стали способствуют ее пассивированию и до некоторой степени увеличивают ее стойкость в серной кислоте и что в соляной кислоте, в которой трудно рассчитывать на образование пассивности, коррозия при этом усиливается. Для этого достаточно слоя платины толщиной 0,05—0,1 мк или меди толщиной 0,8—2,0 мк [54]. Однако такой метод имеет свои ограничения [55].

Работа Чилтона дает основания считать, что в опытах Бервика пассивность, вызывавшаяся введением кислорода в раствор серной кислоты, в значительной степени связана с окислительно-восстановительной системой  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , которая создается в результате коррозии металла до того, как установилась пассивность. Если в растворе образуется достаточное количество ионов трехвалентного железа, то в электролите около несплошности в пленке проходит катодное восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ , а не восстановление оксидной пленки с ее растворением. Существование окисной пленки на металле в момент введения кислорода в раствор также влияет на поведение стали. Гатвелл погружал образцы нержавеющей стали в раствор соляной кислоты, затем выдерживал их на воздухе и, наконец, погружал их в раствор серной кислоты. Пассивность наблюдалась, если концентрация серной кислоты превышала 9%; если выдержка на воздухе не производилась, то образец оставался активным при всех концентрациях серной кислоты, вплоть до 33% [56].

Эделеану показал, что при низких (отрицательных) значениях потенциала нержавеющая сталь в кислоте активна, при промежуточных значениях потенциала — пассивна, а в области высоких значений потенциала она вновь начинает сильно корродировать. Безопасная промежуточная область потенциалов, вероятно, представляет условия, благоприятствующие трехвалентному состоянию; в области более низких потенциалов частично возможно двухвалентное состояние (т. е. восстановление пленки и ее растворение), а в области высоких потенциалов возможно образование растворимого соединения (хромовой кислоты), в котором хром шестивалентен. Небольшие изменения в составе стали влияют на верхний и нижний пределы значений потенциала, определяющие безопасную промежуточную область.

Таким образом, состав стали, обеспечивающий максимальную стойкость в кислотах, не являющихся окислителями (в которых металл растворяется в двухвалентном состоянии), отличен от состава стали с максимальной стойкостью против кислот, обладающих окислительными свойствами (в которых имеется тенденция к образованию шестивалентных ионов хрома) [57].

**Поведение нержавеющих сталей в кислотах.** Поскольку в разбавленной азотной кислоте нелегированное железо не пассивируется (в связи с восстановлением пленки и ее растворением), вполне естественно рассмотреть поведение нержавеющей стали, в которой наличие хрома (металла, нестабильного в двухвалентном состоянии) может способствовать образованию стабильной пленки. Только что было показано, что в разбавленной серной кислоте нержавеющая сталь типа 18-8 может стать пассивной в присутствии кислорода и что все же было бы рискованным пытаться использовать этот факт в промышленных условиях. Возможность нарушения пассивности на каком-нибудь участке с поверхностным дефектом или в месте застоя, куда доступ кислорода затруднен, вполне реальна. В азотной же кислоте, даже сравнительно разбавленной, нержавеющая сталь ведет себя хорошо и широко

применяется. В разбавленной серной кислоте обычно удовлетворительные результаты дает нержавеющая сталь, содержащая молибден (стр. 318). Однако поведение нержавеющей стали в кислоте зависит не только от состава, но также и от ее термической обработки и холодной обработки давлением [58]. Наличие хлоридов в растворе также влияет на стойкость нержавеющей сталей.

В работе Тинглей описано поведение пяти нержавеющих сталей в 8 н.  $\text{HNO}_3$ , содержащей хлор-ион концентрацией 0,2 н. (раствор, имеющий значение в атомной промышленности) [59]. Поведение нержавеющих сталей в 30%-ной азотной кислоте описано Вестом [60].

**Анодная защита.** Применение нержавеющих сталей в кислоте, в которой обычно она корродирует, может стать возможной, если суметь отрегулировать ее потенциал до значения, предотвращающего восстановление пленки (и ее последующее растворение) в связи с действием местных элементов. Этот метод иногда называют **анодной защитой**. В данном случае безопасные условия достигаются повышением потенциала; в этом ее принципиальное отличие от катодной защиты, когда потенциал понижают (глава VIII). Пока еще слишком рано говорить о промышленном применении анодной защиты, но демонстрация этого метода, организованная Эделеану (стр. 309) на вечере, устроенном Коррозионной группой Общества химической промышленности в 1954 г., произвела большое впечатление. Эделеану показал модельную установку, в которой находилась непрерывно перекачивавшаяся кипящая 50%-ная серная кислота. Установка была изготовлена из стали, которая в нормальных условиях бурно растворяется в такой кислоте. С помощью потенциостатической установки потенциал поддерживался в безопасной области, благодаря чему коррозия была предотвращена на протяжении всего периода заседания [61].

**Характер пленки на нержавеющих сталях.** Много исследований было проведено с целью изоляции и изучения невидимых пленок на нержавеющих сталях; обычно металл растворяется под пленкой с помощью раствора иода или брома в органическом растворителе (метод, разработанный в Теддингтоне). Как правило, находят, что соотношение металлических элементов в пленке отличается от их соотношения в стали; состав пленки зависит от режима обработки стали. По-видимому, обогащение пленки некоторыми элементами, особенно теми, которые неспособны к восстановлению и последующему растворению, улучшает коррозионную стойкость стали. Вернон считает полезным обогащение хромом, а Родин — обогащение кремнием. Некоторые из положений, высказанных авторитетными специалистами, можно примирить только в том случае, если принять, что элемент, придающий стойкость в одной коррозионной среде, оказывает менее благоприятное влияние по отношению к другой. Результаты Родина говорят о том, что кремний увеличивает стойкость в растворе хлорного железа, а, по данным Улига, нержавеющая сталь типа 18-8, изготовленная из чистых материалов, в некоторых условиях так же стойка к точечной коррозии (а возможно и более стойка), как и промышленная сталь, содержащая кремний<sup>1</sup>.

Полезно ознакомиться и сравнить результаты различных исследований [62].

Наибольший вред приносит коррозия нержавеющих сталей в том случае, если она носит питтинговый характер или характер коррозионного растрескивания; вопросы коррозионного растрескивания рассматриваются на стр. 623. Штрейхер исследовал образование питтингов на различных

<sup>1</sup> В опытах Монипенни со сталями с 8 или 14% хрома, не содержащими никель, повышение содержания кремния значительно улучшало стойкость сталей в растворах азотной и серной кислот при условии, что концентрация кислот не была слишком большой. В этих опытах содержание кремния исследовалось в пределах 1,2—3,5% (Monypenny J. H. G. «Stainless Iron and Steel», 1931, pp. 302—307 (Chapman and Hall).

образцах нержавеющей стали, главным образом поляризуя их анодно в 0,1M NaCl; в этих условиях, а также при простом погружении (без поляризации), местом начала образования питтингов являются границы зерен, а не неметаллические включения [63].

**Выбор нержавеющей стали для промышленных целей.** При использовании нержавеющей стали на химических предприятиях необходимо учитывать возможность нарушения пассивности в зоне сварных швов (стр. 202). Следует применять или сталь с низким содержанием углерода или сталь, стабилизированную ниобием или титаном. Для окислительных условий (например, для азотной кислоты) ниобий является лучшим стабилизатором, чем титан; но обратное может оказаться правильным в восстановительных условиях (например, в серной кислоте), хотя в этих условиях большой разницы между сталями с указанными стабилизаторами не наблюдается.

В настоящее время выпускается много различных марок нержавеющей стали с разным содержанием хрома и никеля (в некоторых сталях содержится также молибден), подходящих для различных условий. Некоторые из них имеют чисто аустенитную структуру, другие же содержат мартенсит или феррит в различных количествах. Как правило, чисто аустенитные стали обладают максимальной стойкостью. При выборе стали полезную информацию можно получить из литературных источников [65].

Важно, чтобы выбор стали был сделан правильно. Считается, что применительно к сернистым нефтям ферритная нержавеющая сталь ведет себя хуже, чем обыкновенная углеродистая, но аустенитная сталь дает более удовлетворительные результаты [66]. Поведение нержавеющей стали в горячем соке цитрусовых рассматривается в литературе [67], в органических кислотах — в [68], в хлорном железе — в [69]. Выбор нержавеющей стали для различных условий химической промышленности, в которых удовлетворительные показатели иногда имеют стали, не содержащие никеля, рассматривается в литературе [70].

Заслуживает внимания вопрос о влиянии на коррозию так называемой сигма-фазы, которая появляется в высоколегированных сталях. Условия ее появления в нержавеющей сталях (с молибденом и без него) разбираются в литературе [71].

На поведение нержавеющей стали большое влияние оказывает механическая обработка: известны случаи как понижения, так и увеличения коррозионной стойкости в результате деформирования. Этот вопрос осложняется тем, что в некоторых марках нержавеющей стали при деформации образуется мартенсит, значительно повышающий ее прочность. Можно было бы ожидать, что такое изменение структуры создаст слабые места, на которых сможет начаться процесс коррозии, по крайней мере, при работе стали под напряжением (стр. 623). Однако часто наблюдается обратная картина, и имеются сведения, что некоторые марки нержавеющей стали, закаленные при очень низких (ниже нуля) температурах, становятся особенно стойкими в кислотах [72]; известен случай, когда деформация снизила стойкость стали с 13% хрома [73].

Нередко относительную стойкость различных образцов нержавеющей стали определяют по их поведению в кипящей 65%-ной азотной кислоте. Этот метод испытаний, вероятно, не имеет большого значения для других условий; он пригоден только в том случае, если материал предполагается к использованию в горячей азотной кислоте; результаты этого испытания зависят от условий его выполнения. При действии азотной кислоты на нержавеющую сталь образуется хромовая кислота, катализирующая процесс коррозии, так что в условиях возможного накопления продуктов коррозии скорость коррозии в процессе испытания растет; если прибор, в котором проводится испытание, сконструирован таким образом, что продукты коррозии не накапливаются, то коррозия идет с постоянной скоростью. Кроме того,

следы фтористых солей сильно ускоряют коррозию. Другие методы испытаний (в особенности разработанные в связи с осложнениями, вызываемыми сваркой) приведены на стр. 595—597; для тех же, кто намерен применить испытание в азотной кислоте, необходимо ознакомиться с работами [74].

Автокаталитическое ускорение коррозии, начинающееся с момента образования хромовой кислоты, причинило много беспокойств в промышленности, в особенности из-за коррозии рибойлеров; коррозия часто начинается в кратере сварного шва, в котором обычно имеются волосные трещинки. Исследование, проведенное в Оук Ридже, показывает, что единственный путь избежать образования хромовой кислоты заключается в поддержании температуры ниже той, при которой азотная кислота окисляет хром до шестивалентных ионов [75].

В атомных установках необходимо иметь в виду возможность влияния продуктов деления или непосредственной радиации на поведение нержавеющей стали. Продукты деления могут влиять на окислительно-восстановительный потенциал, поддерживающийся на установке, и таким образом изменять условия, при которых коррозия нержавеющей сталей в кислотах, обладающих окислительными свойствами, может иметь место. Иногда, как указывает Мак Интош, это влияние благоприятное. В случае кислот, не являющихся окислителями, в будущем может иметь практическое значение показанная Симнадом возможность ускорения растворения стали вследствие образования структурных дефектов в полупроводниках в результате их облучения; правда, примененное им облучение было, вероятно, значительно мощнее того, с которым можно встретиться на атомных электростанциях, строящихся в настоящее время [76].

В немецкой работе [77] показано, что коррозия алюминия, несомненно, ускоряется при действии на него радиоактивных веществ, это может быть обусловлено образованием перекиси водорода, повреждением защитной пленки или изменениями, происходящими в металле на участках соударений с альфа-частицами, в результате чего образуются локальные элементы; механическая прочность при этом также снижается.

Тот факт, что радиоактивность сама по себе может вызвать повреждение в пленке, защищающей металлические материалы, независимо от коррозии, можно воспринять как снижающий ответственность коррозионистов, поскольку нет никакой выгоды в принятии серьезных мер по защите пленки от коррозионного воздействия, если другие причины вызывают значительно более быстрое повреждение пленки. Однако необходимо иметь в виду возможность сопряженного действия, аналогичного обсуждавшемуся в главе XVIII, когда химическое действие и механическое действие совместно причиняют больше вреда, чем каждое из них в отдельности.

**Предварительная обработка нержавеющей сталей.** Много внимания уделялось процессам, предназначенным для улучшения пассивного состояния оборудования из нержавеющей стали путем предварительной обработки его поверхности азотной кислотой, до того как оно попадает в эксплуатацию. Некоторые считают, что при этом процессе создается защитная оксидная пленка, но основная его польза, вероятно, заключается в разрушении ненадежных материалов на поверхности, таких как частички обыкновенной углеродистой стали, которые могут оказаться случайно закатанными или запрессованными в нее. Имеются сведения, что соляная кислота, которая, конечно, не способствует созданию пассивности, оказывает такое же действие [78].

Гиттон сообщает о случае, когда нержавеющая сталь типа 18-8 подвергалась коррозии, если она находилась в условиях воздействия только азотной кислоты, и становилась пассивной, если сначала она подвергалась действию серной, а затем азотной кислоты. Это также наводит на мысль, что роль предварительной обработки заключается в удалении чувствитель-

ного материала, образующегося в результате холодной обработки, или другим способом; после предварительной обработки условия для образования защитной пленки на поверхности металла улучшаются. Другие эксперименты, описанные Гиттоном, можно объяснить на основании тех же соображений [79].

Предварительную обработку нержавеющей стали может быть можно сравнивать с предварительной обработкой нелегированного железа в хроматохлоридных растворах, которая также предназначается для удаления восприимчивого материала (стр. 149). Однако в некоторых случаях пассивирующая обработка по определенному режиму, вне сомнения, может быть полезной. На одном из американских заводов красителей аппараты из нержавеющей стали должны были соприкасаться поочередно с: 1) горячим моющим средством; 2) пресной водой для ополаскивания; 3) горячим красильным раствором, не содержащим хлоридов, и 4) горячим красильным раствором, содержащим хлориды. Было обнаружено, что хлориды на четвертой стадии процесса вызывают питтинговую коррозию. Добавка на этой стадии ингибитора в количествах, достаточных для преодоления влияния хлорида, не могла быть практически осуществлена, но добавка ингибитора (например, хромовокислого натрия) в промывную воду и в красильную ванну, не содержащую соли (на второй и третьей стадии процесса), приводила к образованию пленки, достаточно стойкой, чтобы выдержать и четвертую стадию процесса [80].

Тот факт, что кислород, который стимулирует коррозию большинства металлов в кислотах, может быть необходим для пассивации нержавеющей стали, вызвал в некоторых случаях замешательство. Продукт, получившийся на одном химическом заводе, должен был пройти сначала через оборудование, изготовленное из серебра, а затем через аппараты из нержавеющей стали. Если в этом продукте находился кислород, то серебро растворялось в количествах, достаточных, чтобы загрязнить его; если во избежание этого кислород тщательно удалялся из жидкости до того, как она входила в серебряное оборудование, то наблюдалась серьезная коррозия нержавеющей стали. В конце концов, было сочтено необходимым поддерживать такие условия, чтобы кислород в серебряном оборудовании отсутствовал, а на входе в аппараты из нержавеющей стали его вводили [81].

Хотя нержавеющая сталь достаточно стойка в обычной концентрированной азотной кислоте, в дымящей кислоте, особенно при повышенных температурах, она заметно корродирует. По данным Сэндса, коррозия становится ощутимой при концентрации ниже 100%. Он сообщает, что в барабанах, заполненных 93%-ной кислотой, которые находились под солнцем в течение 3 мес., не было отмечено никакого повышения давления и никакой питтинговой коррозии; в то же время в случае 99%-ной кислоты наблюдались как повышение давления, так и питтинговая коррозия [82]. Коррозия в белой, а также в красной дымящей кислоте рассматривается в работах [83].

Сведения о поведении нержавеющей стали и сплавов никель-хром-железо в безводном аммиаке приводятся в работе [84], а в серной кислоте — в ряде диаграмм Бюнгера [85]. Поведение нержавеющей стали в различных смесях азотной и серной кислот рассматривают Кристов и Балицкий [86]. В этой же работе приводятся данные по частоте расположения питтингов.

Главное назначение никеля в нержавеющих сталях — стабилизация аустенита, хотя он может служить и другим целям [возможно, катализированию процесса восстановления кислорода, что необходимо, для того чтобы избежать восстановления пленки и ее растворения (стр. 214)]. Ввиду дефицитности никеля делаются попытки заменить его другими аустенитообразующими элементами, такими как марганец или даже азот. Высокомарганцовистые нержавеющие стали некоторыми специалистами рассматриваются как стали, которые можно сравнивать в отношении коррозионной стойкости

с 13%-ными хромистыми сталями; во всяком случае они определенно хуже хромоникелевой стали 18-8.

Дополнительные сведения, полезные при выборе нержавеющей стали для промышленных условий, можно найти в работах [87]. Работа Инглиса посвящена нержавеющей сталям и другим коррозионностойким сплавам, включая медные, алюминиевые и титановые [88].

**Поведение алюминия в кислотах.** Серьезное значение, которое придается исключению возможности восстановления пленки и ее растворения в кислотах, наводит на мысль о целесообразности применения алюминия — металла неизменной валентности. В кислотах, не являющихся окислителями, пленка на алюминии может лишь задержать коррозионный процесс (стр. 208); но в случае кислоты, обладающей окислительными свойствами, стойкость алюминия высокая и не временная, а постоянная, поскольку залечивание пленки становится возможным. Концентрированная азотная кислота часто хранится и транспортируется в алюминиевых емкостях при условии отсутствия в ней хлоридов, всегда оказывающих пагубное влияние на пассивность. Чистые сорта алюминия наиболее стойки, и им следует отдать предпочтение, по крайней мере, для участков сварных швов, щелей и мест, коррозия которых представляет опасность для окружающих. Следует тщательно следить за тем, чтобы преимущества чистого алюминия не были утеряны из-за попадания в него железа при обработке инструментом, а также из-за оседания на него железных, медных или углеродистых пылевидных частичек из воздуха, которые могут быть запрещены в мягкий металл в процессе изготовления из него изделия. В разбавленной азотной кислоте скорость коррозии обычно больше, и, как правило, аппаратуру, контактирующую с ней, предпочитают делать из нержавеющей стали.

К числу работ, рассматривающих вопросы применения алюминия для аппаратуры, находящейся под воздействием азотной кислоты, и емкостей для ее хранения, относятся работы, упоминающиеся в статьях [89]. Поведение алюминия в дымящей кислоте (белой и красной) разбирается в работе [90].

**Стойкость алюминия в органических кислотах и спиртах.** В главе VII указывалось, что при анодной обработке алюминия в некоторых ваннах, содержащих лишь небольшое количество свободной воды (при значительном количестве связанной воды), вместо растворимых соединений, образуется оксидная пленка. Примерно такими же соображениями можно объяснить поведение алюминия в органических кислотах, фенолах и спиртах в отсутствие наложенной извне э. д. с.; в этом случае движение ионов поддерживается местными элементами. Некоторое количество воды требуется для создания защитной пленки, но оно не должно быть большим. 1%-ный раствор уксусной кислоты действует на алюминий довольно сильно, но с увеличением концентрации скорость коррозии уменьшается и в 99%-ной кислоте алюминий почти не корродирует. Однако удаление из кислоты последних 0,05% воды увеличивает скорость коррозии в сотни раз. Подобно этому в случае безводных пропионовой и масляной кислот, этилового, бутилового и амилового спиртов, а также фенола имеет место значительная коррозия алюминия, а наличие в них небольшого количества воды снижает скорость коррозии [91].

При использовании алюминия в промышленности следует помнить, что небольшие следы ртути могут сильно снизить его коррозионную стойкость. Эти следы могут попасть как из раствора, так и из паровой фазы [92].

**Коррозионное поведение титана, циркония и тория.** Коррозионная стойкость четырехвалентных металлов, расположенных в группе IVa периодической таблицы, по-видимому, обусловлена характером образующихся окисных пленок, поскольку при отсутствии на их поверхности пленки эти металлы обладают большим сродством к неметаллам. Титан, обладающий исключительной стойкостью в морской воде, стоек также в растворах соляной



и серной кислот невысокой концентрации и в растворах азотной кислоты обычных концентраций; его поведение в дымящей кислоте рассматривается ниже [93].

Коттон обнаружил, что анодная защита по типу, разработанному Эделману для нержавеющей стали, дает особенно хорошие результаты при применении их к титану. Последний становится почти совершенно стойким в соляной кислоте, если его потенциал поддерживается в пассивной области. Стойкость титана, безусловно, объясняется наличием на нем защитной пленки, но не всегда пленка, образующаяся на воздухе, обеспечивает максимальную стойкость. Потенциал титана, погруженного в 2%-ную соляную кислоту, при 40° сначала снижается, что говорит о разрушении пленки, образовавшейся на воздухе, а затем — вновь повышается, что связано с появлением вторичной пленки, более стойкой, чем первая; титан после этого становится стойким в 2%-ной соляной кислоте вплоть до 100° [94].

Широкое применение титана в химической промышленности ограничивается его высокой стоимостью. Имеются хорошие виды на ее снижение. Высказывались соображения, что даже если титан останется значительно дороже нержавеющей стали (в виде листового материала), то разница в стоимости готовой установки не должна быть столь большой; это объясняется малой разницей в других расходах на изготовление аппаратуры из титана и стали. По сроку службы установки из титана в большинстве случаев должны превосходить стальные [95].

Однако титан обладает стойкостью не во всех средах. Он не полностью стоек в серной кислоте и легко растворяется в плавиковой кислоте. Кроме того, при наличии следов фтористых солей в кислотах, в которых обычно титан стоек, его стойкость снижается. Он медленно корродирует в царской водке и не является полностью стойким в кипящей соляной кислоте. Сведения о его поведении в плавиковой и других кислотах, а также в различных иных средах приводятся в литературе [96].

В химической промышленности имеется много потенциальных возможностей для применения циркония, поскольку он обладает стойкостью в растворах соляной кислоты сравнительно высоких концентраций, а также в растворах щелочей. В настоящее время он может быть получен в виде труб и большинства применяющихся полуфабрикатов; трудности встретились при разработке технологии сварки циркония, но в настоящее время технология сварки в атмосфере аргона разработана. Сталь, плакированная цирконием, может найти широкое применение, если будет налажено дешевое производство этого материала. Процесс плакировки титаном рассматривается в работе Бертосса [97]. Нанесение титанового покрытия на сталь гальваническим путем пока еще не производится в промышленных масштабах, но этот процесс перспективен; получение такого покрытия, по-видимому, лучше всего осуществлять из расплавов [98].

Как титан, так и цирконий склонен к водородной хрупкости. Это следует учитывать при решении вопроса об их использовании [99]. Области применения титана и циркония в промышленности рассматриваются в работах [100].

Имеются предложения об использовании циркония в хирургии, в связи с тем что у него отсутствуют некоторые недостатки нержавеющей стали [101].

Здесь уместно упомянуть о тории, хотя, по-видимому, он не применяется в больших количествах в химической промышленности. В растворах соляной и серной кислот торий растворяется лишь очень медленно. Он обладает некоторой стойкостью по отношению к плавиковой кислоте и превосходит в этом отношении титан, цирконий и тантал.

**Взрывы и пожары, вызываемые титаном и цирконием.** Высокие защитные свойства оксидных пленок на титане и цирконии, по всей видимости, обусловлены тем, что эти пленки образуются в результате проникновения кислорода

внутрь, поэтому в окиси (которая в несжатом состоянии должна занимать больший объем, чем металл, из которого она образуется) появляются напряжения сжатия в направлении, параллельном поверхности. Эти напряжения способствуют смыканию материала в местах трещинок, благодаря чему тонкие пленки обладают высокими защитными свойствами. Однако в случае превышения определенной толщины пленки энергии деформации на единицу объема становится больше работы сцепления с металлом и имеет место отслаивание или другие виды разрушения пленки; поэтому толстые пленки не обладают защитными свойствами. Этот вопрос рассматривался на стр. 47—49, где приводились доказательства того, что разрушение пленки вызывается напряжениями в ней.

Внезапное нарушение стойкости обоих металлов явилось причиной ряда несчастных случаев со смертельными исходами и разрушительных пожаров. Если какое-то количество циркониевого скрапа на складе становится влажным, то толщина пленки на нем может достигнуть такой величины, при которой возможно ее самопроизвольное разрушение; в таких условиях сравнительно небольшое воздействие (например, небольшой удар, вибрация или, может быть, даже перемешивание) может оказаться достаточным, чтобы разрушить пленку в нескольких точках; это вызовет внезапное выделение водорода и большого количества тепла, что может послужить причиной для локального взрыва водородно-воздушной смеси, имеющейся в пространстве между скрапом. Волна, посланная в результате первого небольшого взрыва, может объединиться с внутренними напряжениями и вызвать разрушение пленки во всей массе, после чего быстро начнутся сильнеешие взрывы, могущие кончиться смертельно для находящихся вблизи от места взрыва и ранением других, находящихся на расстоянии. Стремительности реакции способствует большая поверхность скрапа. В действительности обычно взрывается водородо-кислородная смесь; эта реакция происходит лишь в присутствии некоторого количества воды, но наибольшую опасность представляет просто влажный скрап. При полном погружении всей массы в воду опасность возникновения взрыва уменьшается, поскольку увеличивается теплоемкость смеси. Но если пожар уже начался, то наличие большого количества воды не остановит реакцию. Фактически же применение воды и углекислого газа, которыми обычно пользуются при тушении пожаров, только ухудшает положение вещей. Имеются сведения, что если пожар начался, то его почти невозможно потушить. Его можно сдерживать с помощью сухого порошка; для этих целей предпочитают специальный сорт порошкообразного хлористого натрия (во избежание слипания зерна в нем покрыты стеарином). При работе с циркониевым скрапом или порошком необходима максимальная осторожность; следует пользоваться минимально возможным количеством циркония.

Сильные взрывы имели место при испытании образцов титана в красной дымящей азотной кислоте. Обычно в этой среде титан почти не корродирует, но изредка незначительное движение или небольшой удар приводили к губельным взрывам — в одном случае со смертельным исходом. По-видимому, взрывам обычно предшествует коррозия металла, в результате которой образуется пиррофорное вещество. Такое вещество получается при коррозии многих титановых сплавов (а также, вероятно, нелегированного титана, содержащего некоторые примеси), когда растворяется материал границ зерен и остается порошок, каждая частица которого представляет собой отдельное зерно, защищенное, вероятно, пленкой. Этот порошок является, очевидно, наименее активной частью взятого металла, но образование большой поверхности благоприятствует началу бурной реакции, если какой-либо удар вызовет разрушение пленки сначала на нескольких частицах, а затем, в результате действия волны сжатия повсюду. Поскольку энергия деформации на единицу поверхности в пленке увеличивается с толщиной пленки,

опасность, по-видимому, возрастает со временем пребывания металла в кислоте.

Бомбергер обнаружил, что реакция между красной дымящей кислотой и титаном, приводящая к образованию пирофорного материала, имеет значительно более бурный характер, если эксперимент проводится в закрытой колбе. Уменьшение опасности в случае использования открытых колб приписывается доступу кислорода или поглощению влаги, что, конечно, должно замедлить реакцию. С другой стороны, это различие, возможно, обусловлено тем, что применение закрытых колб препятствует улетучиванию перекиси азота, необходимой, может быть, для инициирования автокаталитической реакции (как в случае коррозии меди в обычной азотной кислоте). Известно, что опасность красной дымящей азотной кислоты увеличивается с повышением начальной концентрации  $\text{NO}_2$  в ней. Гилберт и Функ опубликовали диаграмму, из которой видно, какие совместные содержания  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в кислоте ведут к бурной реакции. Относительно более безопасными являются среды с более высоким содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  и более низким содержанием  $\text{NO}_2$ , но от абсолютно безопасных составов к составам, в которых определенно происходит бурная реакция, резкого перехода нет. В области промежуточных концентраций отсутствует воспроизводимость результатов. Вероятность взрыва уменьшается с уменьшением содержания  $\text{NO}_2$  и увеличением содержания воды. Необходимо провести большое количество экспериментов, чтобы можно было сделать статистические выводы; до сего времени слишком много доверяли отдельным наблюдениям. В то же время, по данным одного исследователя, никакой опасности не существует, если содержание воды в кислоте превышает 0,7%, а другие специалисты наблюдали взрывы при в два раза большем содержании воды. Так, взрыв в Колледж Парк произошел при пользовании кислотой, содержавшей, по-видимому, 1,5—2% воды [103].

Тот факт, что эти взрывы происходят лишь в редких случаях, говорит об их зависимости от какого-то необычного сочетания условий. Очевидно, опасность увеличивается при наличии в металле внутренних напряжений, стремящихся раскрыть трещины, благодаря чему участки металлической поверхности обнажаются быстрее, чем на них могут образоваться пленки в результате окисления кислотой; однако некоторые специалисты отрицают значение напряжений. Опасность также возрастает, если быстро выделяющиеся окислы азота могут образовать газовое пространство вокруг металла; металл в результате становится сухим, затем начинает гореть и температура достигает значений, превосходящих точку его плавления. После этих взрывов часто обнаруживают брызги металла, который во время аварии, конечно, плавится. Это является доказательством окисления в сухом состоянии, так как если бы металл был все время смочен, то он не мог бы достичь температуры, значительно превосходящей точку кипения кислоты. При горении в окислах азота выделяется больше тепла, чем при горении на воздухе. Если коррозия титана в азотной кислоте имеет такой же автокаталитический характер, как и коррозия меди (стр. 300), то наличие трудно доступных щелей создает дополнительную опасность.

Поэтому вполне вероятно, что взрыв происходит лишь при самопроизвольном возникновении ситуации, в которой одновременно соблюдаются три или четыре различных условия. Предположим, что требуется соблюдение только трех условий и что каждое из них выполняется только один раз в десять дней. Тогда, если при этом нет корреляции (в статистическом смысле), то опасное сочетание условий возникает только один раз в тысячу дней; это объясняет, почему такие аварии происходят сравнительно редко, а также почему трудно установить точные условия, при которых должен происходить взрыв. Если бы все зависело только от одного фактора, то он был бы давно выявлен. Три фактора могут быть: а) внутренние напряжения; б) щели, благоприятствующие автокаталитической реакции; в) конфигу-

рация отдельных участков изделия, удобная для образования газового кармана около металла. Эти три фактора приводятся только в качестве примеров; с таким же успехом можно было бы назвать и другие. Возможно, что в условиях, когда состояние металла стало опасным, необходимо наличие некоторого трения между частицами. Каковы бы ни были эти факторы, основная идея, что причину этих аварий следует искать в определенном сочетании довольно редко встречающихся условий, кажется весьма правдоподобной. Желательно, чтобы были проведены дальнейшие исследования со статистическим уклоном.

**Повышение кислотостойкости путем введения в сплав легирующих элементов, образующих неосновные окислы.** Многие из металлов, с которыми мы имели дело до сих пор, образуют хорошо изученные сульфаты и нитраты; стойкость этих металлов в серной и азотной кислотах в значительной степени определяется малой скоростью растворения их окислов. Однако некоторые металлы не дают таких солей, особенно металлы групп V и VI периодической системы элементов. Тантал и молибден образует танталаты и молибденаты, но их нормальные сульфаты неизвестны; даже их нормальные хлориды, по-видимому, не стойки в водных растворах. Хлорид тантала ( $TaCl_5$ ), например, может быть получен пропусканием хлора над нагретой смесью пятиокси тантала ( $Ta_2O_5$ ) и угля, но он сразу гидролизуетсЯ водой. Поэтому неудивительно, что этот металл обладает высокой стойкостью во всех кислотах, за исключением плавиковой. Тантал полезен в качестве материала для аппаратуры, в которой осуществляются химические процессы с участием хлора, царской водки или азотистой кислоты, содержащей галогеноводородные кислоты; к сожалению, тантал дорогой. Другие области применения тантала рассматриваются в [104].

Ниобий обладает стойкостью в большинстве кислот, за исключением плавиковой, но он быстро корродирует в едкой щелочи. Ниобий не имеет больших преимуществ по сравнению с танталом, за исключением того, что он значительно легче (его удельный вес 8,57, а тантала 16,6); поэтому в некоторых условиях его применение может оказаться дешевле [105].

Имеются сведения, что молибден пассивен в 20%-ной HCl и активен в растворе едкого калия; такое поведение противоположно поведению железа, обладающего пассивностью в щелочах и активностью в кислотах. Причина такого контраста ясна: окислы железа обладают основными свойствами, а окислы молибдена — кислыми. Некоторые из опубликованных данных по стойкости молибдена в горячей соляной и других кислотах говорят о многих областях, где применение этого металла могло бы быть целесообразным; но не исключена возможность, что эти данные, слишком ограничены; кроме того, различные сорта молибдена ведут себя по-разному. Трудности, встретившиеся в сварке молибдена, могли ограничить его применение в прошлом, но в настоящее время эти трудности преодолены сваркой его в аргоне или гелии (в отсутствие кислорода). Следует, однако, указать на значительную несогласованность между собой опубликованных данных по скорости коррозии молибдена, особенно в серной кислоте [106]. По мнению Ротергама, данные, приведенные Роном [106], занижены.

В настоящее время молибден применяется главным образом в качестве легирующего компонента в сплавах. В случае нержавеющей стали типа 18-8, стойкость которой в разбавленной серной или соляной кислоте не может считаться достаточной, кислотостойкость стали значительно улучшается, если в нее ввести молибден (от 2 до 4 %). Такие стали применяются в бумажной промышленности (в аппаратуре для процессов, в которых используется сернистая кислота), а также во многих отраслях химической промышленности. В то время как добавка молибдена улучшает коррозионную стойкость нержавеющей стали, присадка небольших количеств этого металла к обыкновенной малоуглеродистой стали приводит к ускорению ее коррозии в слабой

серной кислоте и в растворе хлористого натрия; это, несомненно, связано с тем, что молибден находится в стали в виде отдельной фазы, вероятно, карбидной [107].

Очень высокой стойкостью в кислотах обладают сплавы, в которых основными компонентами являются никель и молибден; железо входит в эти сплавы в небольших количествах. Сплавы типа хастеллой очень полезны в условиях воздействия сред высокой коррозионной активности, но они недешевы. Хастеллой А (58% Ni, 20% Mo, 20% Fe, 2% Mn) обладает высокой стойкостью в соляной кислоте при условии отсутствия кислорода. Хастеллой С (известный в Великобритании как лангаллой 5R), в котором содержится меньше железа (58% Ni, 17% Mo, 6% Fe, 14% Cr, 5% W), является стойким в присутствии кислорода; это — литейный сплав, который нельзя получить в виде листов или облицовочного материала.

Полезные данные о химической стойкости сплавов этого типа, а также других материалов, включая такие органические материалы, как тефлон, приводятся в статье Франке [108].

Другая область применения никелемолибденовых сплавов — аппаратура, соприкасающаяся с горячими концентрированными щелочами; данные о поведении этих и других материалов для этой цели приводит Гиттон [109].

Поскольку стойкость в кислотах может быть достигнута легированием металлами, способность которых к образованию основных окислов выражена слабо, то должно оказаться полезным использование в качестве легирующих компонентов неметаллических элементов. Применение в этом отношении нашел главным образом кремний. Выше указывалось (стр. 292), что повышение стойкости чугуна в кислотах при длительных испытаниях обусловлено постепенным образованием на его поверхности пленки кремнезема, почти нерастворимой в кислотах. При введении в сплав больших количеств кремния он становится стойким уже с самого начала соприкосновения с кислотой. Для обеспечения стойкости в серной кислоте в чугун необходимо ввести примерно 14% кремния, а в случае соляной кислоты — около 17%. К сожалению, механические свойства высококремнистых чугунов настолько же плохи, насколько коррозионная стойкость хороша. Их хрупкость сильно возрастает, если содержание кремния увеличивается с 14 до 17%. Эти сплавы могут отливаться, но не прокатываться; отливки же очень хрупки. Однако с приобретением опыта по конструированию изделий и в области технологии получения отливок из кремнистого чугуна научились бороться с такими порами и раковинами в литье, которые могут отразиться на эксплуатационных свойствах и сроке службы изделия. В настоящее время насосы для перекачивания кислот, запорные приспособления и другие изделия из кремнистого чугуна нашли широкое применение. Риск поломки таких изделий до некоторой степени снижается, если их подвергнуть отжигу с целью снятия внутренних напряжений. Чугун с 14—16% кремния прочно обосновался на сернокислотных заводах. Чтобы повысить коррозионную стойкость чугуна и сделать его пригодным для аппаратуры, соприкасающейся с горячей соляной кислотой, нередко, вместо повышения содержания кремния, в чугун вводят 3—4% молибдена. Таким образом избегают крайней хрупкости, которой обладает чугун с 17% кремния.

Вопросы применения высококремнистого чугуна в химической промышленности рассматриваются в литературе [110].

**Применение нелегированных металлов в химической промышленности.** Большинство материалов, применяющихся для аппаратуры технологических процессов, в которых используются кислоты и другие коррозионно-активные жидкости, — сплавы (часто нержавеющей стали), но в некоторых случаях полезными оказываются нелегированные металлы. В качестве примеров могут служить платина и медь, которые нашли применение в связи с их природной химической стойкостью. В случае других металлов (иногда даже в случае

серебра) их стойкость связана с образованием защитных пленок; если же эти пленки разрушаются вследствие истирания, повторного изгиба, термических ударов или химического действия, то стойкость таких металлов резко падает. Полезными могут оказаться следующие данные, составленные на основании таблицы, опубликованной Вернером [111]:

- Ag — применяется как материал оборудования для  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ , расплавленного  $\text{NaOH}$ , фотоматериалов, фармацевтических препаратов;
- Cu (или сплавы) — для уксусной кислоты, уксусного ангидрида, других слабых кислот; для реакций органических соединений при высоких температурах;
- Pb — для слабой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , газов обжигательных печей, хроматов;
- Ni — для щелочей, иногда для разбавленных минеральных кислот или органических кислот;
- Fe — для концентрированной серной кислоты, смеси азотной и серной кислот, щелочей, некоторых растворов солей, органических веществ;
- Al — для концентрированной  $\text{HNO}_3$ , концентрированной уксусной и других органических кислот.

Mg (иногда) — для  $\text{HF}$  и фтористых соединений.

**Стойкость, обусловленная нерастворимым анодным продуктом.** В большинстве только что упомянутых случаев стойкость металла в кислотах объясняется малой растворимостью соли, образуемой металлом с анионом. Применение серебра в соляной кислоте и свинца в серной кислоте связано с малой растворимостью хлористого серебра и сернокислого свинца. Магний, который так бурно растворяется в большинстве кислот, иногда применяется для хранения плавиковой кислоты — вещества, в котором корродируют многие весьма стойкие в других средах материалы, например тантал. Это объясняется малой растворимостью фтористого магния. По-видимому, магний выдерживает эти условия, хотя обычно ему предпочитают некоторые пластические массы.

Свинец нашел широкое применение в оборудовании для серной кислоты, но вследствие его невысокой прочности он обычно применяется в качестве материала для облицовки стали или дерева. Попытки увеличить его механическую прочность путем легирования, как правило, приводят к снижению коррозионной стойкости. Влияние небольших добавок на поведение свинца — обширная тема; об этом говорит тот факт, что различные сорта свинца ведут себя по-разному в различных частях одной и той же сернокислотной установки. В некоторых местах в шероховатостях облицовки образуются гальванические пары типа  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4 \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3/\text{Pb}$ , которые способствуют коррозии.

Как правило, большинство марок свинца являются стойкими в разбавленной серной кислоте на холоду в связи с образованием пленки сернокислого свинца, но на некоторых марках свинца эта пленка разрушается в горячей концентрированной кислоте. В химической промышленности применяются два основных типа свинца. Один из них очень чистый (99,99%, а иногда 99,998%), а в другом содержится небольшое количество элемента, специально добавляемого с целью снижения коррозии; этим элементом может быть серебро или медь (обычно в количестве менее 0,1%). Других примесей в свинце не должно быть, в особенности значительно снижающего коррозионную стойкость висмута. Вернер рекомендует, чтобы добавляемое в качестве защитного элемента серебро состояло из опилок или было выделено из электролита; серебро затем закатывается в поверхность. Относительно крупные частицы серебра являются катодами в элементе  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}$ , и слой сернокислого свинца, образующийся на анодной поверхности, ложится более равномерно и обладает лучшими защитными свойствами, чем в том случае, когда распределение анодных и катодных участков зависит от случайных колебаний в составе металла или жидкости. Однако нет полного согласия в вопросе о том, что лучше — очень чистый свинец или свинец, содержащий серебро (или медь).

Весь этот вопрос очень сложный; он разбирается в ряде статей [112].

**Поведение благородных металлов и их сплавов.** Во многих из уже упомянутых металлов «благородство» создается искусственным образованием пленки; в случае нарушения целостности пленки скорость коррозии может оказаться большой. Металлы, обладающие высоким положительным нормальным потенциалом, благородны по своей природе, но, к сожалению, эти металлы очень дорогие. Установки из платины применяются в химической промышленности для специальных целей. С точки зрения экономики, здесь играют роль лишь первоначальные затраты, поскольку сама платина может быть получена обратно почти в нетронutom состоянии при демонтаже установок.

Серебро значительно дешевле, но его стойкость меньше. О его применении в средах, содержащих хлористые соли, уже упоминалось; оно находит также широкое применение в производстве фармацевтических препаратов и фотоматериалов. Оно стойко в едких щелочах при условии отсутствия в них азотнокислых солей, но оно корродирует в растворах многих солей-окислителей, например в растворах сернокислого окисного железа; в этом случае коррозия идет со значительной скоростью, контролируемой скоростью подачи ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к поверхности металла [113].

Серебро применяется при работе с плавиковой кислотой — средой, в которой корродируют многие обычно стойкие металлы, например тантал. Скорость коррозии увеличивается, если в кислоте имеется растворенный кислород или если в ней находятся соединения серы, но в обычных условиях серебро считается стойким в плавиковой кислоте концентрацией до 40% даже при температуре кипения. Дополнительные сведения о выборе материалов, стойких в соединениях фтора, можно найти в литературе [114].

Обзор вопросов промышленного применения драгоценных металлов — платины (чистого металла или сплава с 6% родия), золота, серебра и палладия — приводится в литературе [115].

При применении меди используется ее стойкость в кислотах, не содержащих растворенного кислорода (особенно в горячей уксусной кислоте); но в большинстве случаев в присутствии кислорода скорость ее коррозии увеличивается. Кроме того, в точках, где относительная скорость движения между жидкостью и металлом высока, может наблюдаться особый вид коррозии, обусловленный мотозлектрическим эффектом (стр. 123). Введение кремния или бериллия в медь улучшает ее стойкость к кислотам, а сплавы меди с алюминием обладают значительной стойкостью в морской воде и в загрязненном воздухе.

Иногда медь рекомендуют для плавиковой кислоты, но ее коррозия увеличивается с аэрацией и движением раствора. Некоторые из никелемедных сплавов, которые хорошо ведут себя в этой кислоте при полном погружении, подвергаются сильной коррозии у ватерлинии, если она имеется.

Бронза, содержащая 1,9% бериллия, широко применяется в химическом оборудовании для пружин, скребных ножей, запорной арматуры и др. [116].

Монель-металл (сплав никеля с медью) получил широкое распространение для аппаратуры, контактирующей с кислотами; например, он находит применение в оборудовании для травления. Вначале это был «природный» сплав, получавшийся непосредственно из руды специального рудника, в которой эти два металла находились в нужной пропорции (67% никеля и 30% меди), присадки же других элементов, таких как марганец (1,25%) и железо (1,25%), и небольших количеств углерода и кремния, тщательно регулировались. Конечно, делались попытки изготовить такие сплавы синтетическим путем, но, по-видимому, сначала эти попытки были неудачны, так как углерод не всегда находился в твердом растворе, а чешуйки графита вызывали увеличение скорости коррозии. Как правило, монель-металл и другие никелемедные сплавы обладают значительной стойкостью в слабой

серной и даже соляной кислоте, но их скорость коррозии значительно растет в присутствии кислорода.

**Границы растворимости.** При использовании сплавов на основе благородных металлов как кислотостойких материалов естественно желание добавить в них как можно больше дешевых компонентов без потери при этом коррозионной стойкости. Обычно эта стойкость уменьшается (иногда резко), если содержание неблагородного металла превышает какую-то определенную величину. Такое поведение сплавов благородных металлов давно известно из опыта работы той отрасли промышленности, где процессы коррозии по существу являются желательными, а именно: при разделении металлов при аффинаже. В случае отделения золота от серебра сплав из этих двух металлов обычно подвергают воздействию такой коррозионной среды, которая растворяет серебро и оставляет золото в виде пористого скелета или шлама. Оно может быть осуществлено простым погружением сплава в кислоту окислитель (вроде азотной кислоты или более дешевой горячей концентрированной серной кислоты) или анодной поляризацией сплава от внешней э. д. с. Электролитическое разделение сплава золота и серебра иногда выполняется в две стадии; сначала в результате анодной обработки в растворе азотнокислого серебра получается анодная губка из золота, все еще содержащего некоторое количество серебра; затем эта губка расплавляется и используется в качестве анода в кислом растворе хлористого золота.

Давно известно, что такое разделение проходит успешно, если менее благородный металл находится в сплаве в достаточном количестве. Следовательно, при очистке золота, содержащего лишь небольшие количества менее благородного металла, необходимо сплавить его с достаточным количеством серебра, после чего разделение протекает гладко. Граница растворимости достигается тогда, когда определенная доля атомов в сплаве относится к менее благородному элементу.

Так, Тамманн и Браунс, изучая отожженные сплавы золота с серебром, нашли, что они почти не растворяются в серной кислоте при  $150^\circ$ , если в сплаве больше 50 атомных процентов золота; если же в сплаве содержится только 49% золота, то коррозия становится ощутимой. Тамманн установил, что подобные границы растворимости существуют и для других систем сплавов, таких как золото-медь и золото-палладий, но что граница зависит от коррозионной среды и условий. Иногда для разделения необходимо, чтобы  $\frac{3}{4}$  атомов в сплаве относились к менее благородному компоненту. Он также нашел, что резкая граница обычно получается только в случае отожженных сплавов, когда распределение атомов обоих типов в решетке упорядоченное, т. е. когда получается «сверхструктура». В неотожженном же сплаве, хотя места расположения атомов в целом и составляют правильную решетку, распределение атомов совершенно случайно, поэтому может случиться, что даже в сплавах, содержащих большое количество растворяющегося в коррозионной среде элемента, встретятся группы атомов этого элемента, окруженные атомами более благородного элемента, вследствие чего они не будут растворяться в коррозионной среде. Если же распределение атомов упорядочено с помощью отжига, то при определенном составе сплава мы внезапно переходим от состояния, в котором доступным для коррозионной среды являются только те растворимые в этой среде атомы, которые расположены вблизи поверхности, к состоянию, в котором имеются непрерывные дорожки из растворимых атомов от поверхности вглубь; при таком строении становится возможным полное разделение двух металлов, составляющих сплав.

Со времени выполнения Тамманном его работы существование упорядоченных твердых растворов и сверхструктур было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа; этим была подтверждена в принципе интерпретация Тамманном его ранних исследований в области границ рас-



творимости. Его статьи, хотя и не без ошибок, заслуживают изучения как примеры оригинального мышления, которое не часто встречается в наше время [117].

### Прочие ссылки

В поисках материалов, стойких в кислоте, щелочи или других средах, встречающихся в производстве, следует обратиться к справочникам, но нужно с большой осторожностью пользоваться количественными данными, приведенными в них, на практике.

Коррозионная стойкость металла зависит в значительной степени от скорости движения среды, наличия или отсутствия ватерлинии, наличия труднодоступных щелей в установке, наличия осадков на днище сосуда, от наложенных или внутренних напряжений (особенно в случае материалов, подверженных коррозионному растрескиванию), движения в воде и в особенности от ударов воздушных пузырьков, вакуумных пустот и взвешенных частиц песка. Кроме того, следует иметь в виду, что наличие примесей в растворе в небольших количествах может сильно влиять на коррозионную стойкость. Иногда они снижают скорость коррозии; лимонад и уксус ведут себя по-иному по сравнению с растворами лимонной и уксусной кислот соответствующих концентраций, так же, как коррозионная стойкость в морской воде отличается от стойкости в растворе хлористого натрия. Кроме того, следует учитывать, что (это объясняется на стр. 704) глубинные показатели коррозии, выраженные в *мм/год*, вычислены из предположения, что коррозия имеет равномерный характер; пользование этими данными может привести к опасной ошибке, если имеет место локализация коррозии.

После этих предупреждений можно непосредственно обратиться к тем, кто положил столько труда, собирая данные в помощь проектировщикам и потребителям металла. Наиболее известными справочниками являются: «Corrosion Handbook» под редакцией Улига (изд-во Chapman and Hall); Bauer O., Kröhnke O. Masing G., «Die Korrosion metallischer Werkstoffe (Hirzel); Rabald E., раздел в «Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie», 1951, 1, 935 (Urban u. Schwarzenberg); Rabald E. «Corrosion Guide (Elsevier) Dechema — Werkstoffe Tabelle (Verlag Chemie); Werner M., «Werkstoffe in der Chemischen Technik», 1953 (Hanser); McKay R. I., Worthington R., «Corrosion Resistance of Metals» (Reinhold).

Много данных приводится в брошюрах, публикуемых коммерческими организациями; они очень полезны, хотя и не всегда полностью объективны.

Имеется много статей, посвященных материалам, стойким в определенных группах реагентов, применяющихся в химической промышленности. Ряд таких статей приводится ниже.

Тема	Автор	Где опубликовано
Материалы для щелочных растворов	Guillon A.	Métaux et Corros., 1950, 25, 84
Действие расплавленных щелочей на металлы	Williams D. D., Crand J. A., Miller R. R.	J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5150 (см. также стр. 338 данной книги)
Материалы для серной кислоты	Rabald E., Büniger J.	Werkst. u. Korrosion, 1956, 7, 652; Werkst. u. Korrosion, 1956, 7, 322; Corros. Tech., 1956, 3, 174
Материалы для фосфорной кислоты	Lowrison G. C., Hap- penstall F.	Corrosion, 1958, 14, 357 t.
Материалы для соляной кислоты	Barber J. C.	Industr. Engng. Chem., 1950, 42, Sept., p. A111
	Fontana M. G.	

Тема	Автор	Где опубликовано
Материалы для плавиковой кислоты	Guillon A., Schussler M.	Metaux et Corros, 1950, 25, 34; Industr. Engng. Chem, 1955, 57, 133
Материалы для плавиковой кислоты и фтора	Laurdau R.	Corrosion, 1952, 8, 283
Материалы для нефтяной промышленности	Smith E., Mason J. F. Halls E. E.	Chem. and Ind (Rev.), 1953, стр. S9; Corrosion, 1956, 12, 199 t Sheet Met. Ind, 1949, 26, 2127
Материалы для корзин при травлении	Crabtree J. I., Matt- hews G. E., Hartt H. A.	Industr. Engng. Chem., 1923, 15, 666; 1924, 16, 13, 671 Kodak Data Sheet. PR-6
Материалы для различных растворов при фотоработах	Whitney R. P., Mott N. S.	Corrosion, 1949, 5, 435; Paper Trade J., 1951, 132, 26 янв., стр. 31
Материалы для бумажной промышленности	Wilkes J. F.	Corrosion, June 1952, Topic Section
Материалы для ионообменных установок	Inglis N. P., Hinton C. Werner M., Ruttman W., Cotton J. B.	Chem. and Ind(Rev), 1948, стр. 202 J. Inst. Met., 1952— 1953, 81, 465 L. Ver. Dtsch. Ing., 1952, 94, 1113 Corros. Tech., 1957, 4, 345
Материалы для химической промышленности		

Более подробные данные можно найти в трудах конференции по конструкционным материалам для химической промышленности, организованной Обществом химической промышленности в Бирмингеме в 1950 г.

Многие из статей, упомянутых выше, содержат данные об органических материалах, которые должны вполне серьезно рассматриваться как заменители металлов для емкостей при перевозке и хранении коррозионно-активных веществ и даже для химического оборудования, в котором осуществляются различные химические процессы. Одно время многие из органических материалов с удовлетворительной химической стойкостью не обладали достаточной механической прочностью; во всяком случае они размягчались при нагревах.

В этом отношении имеются значительные достижения у некоторых из недавно выпущенных материалов.

Новые виды полихлорвинила, например, обладают достаточными прочностью, твердостью и сопротивлением удару и могут в некоторых условиях заменить металлы. Один американский комитет рекомендовал твердый полихлорвинил как материал, стойкий в концентрированной соляной кислоте, едком натре, хромовой кислоте и многих других химикатах (Corrosion, 1956, 12, 183 t).

Особый интерес вызывают органические соединения, содержащие фтор и хлор.

Хлоросульфированный полиэтилен, по некоторым данным, стоек по отношению ко многим окислителям и должен быть полезен как материал для облицовки емкостей, для шлангов и мембран в задвижках. Этот материал стоек в азотной кислоте, хромовой кислоте, хлоре и гипохлорите натрия (Mc Farland R., Corrosion, 1956, 12, 197 t).

Особенно ценными свойствами обладают соединения, содержащие фтор. Они менее полярны, чем соединения, содержащие хлор, и проявляют удивительную инертность по отношению к весьма коррозионно-активным веществам; кроме того, во многих случаях они обладают гидрофобными и даже маслофобными свойствами. Благодаря их низкому коэффициенту трения они могут быть полезными в условиях, где наблюдается фреттинг-коррозия (см. главу XVIII).

Наиболее важным из этих соединений является политетрафторэтилен (тефлон), который инертен по отношению к едкому натру и большинству других реагентов; почти ни в одном из растворителей он не растворим; размягчаться он начинает только около  $300^{\circ}$ . При замене одного из атомов фтора в  $C_2F_4$  хлором образуется  $(C_2F_3Cl)_n$ , у которого отмечается небольшая растворимость; полученное соединение приобретает способность к обработке; при этом не теряется стойкость к коррозионно-активным средам (Leech H. R., Research, 1952, 5, 450).

Кроме этих, сравнительно новых веществ, нашли широкое применение старые материалы вроде стекла, эбонита, каучука; углерод (часто в виде графита) и многочисленные сорта кислотостойких и стойких в других средах кирпичей находят применение в химической промышленности (Cremer H. W., Brearley G., Chem. and Ind. (Lond.), 1957, стр. 374).

Данные о свойствах пластических материалов можно получить из следующих источников:

Тема	Автор	Где опубликовано
Общий обзор свойств пластических конструкционных материалов	Seymour R. B., Huschies J. L.	Corrosion, 1953, 9, 152 Corrosion, 1953, 9, 272
Трубы из пластических материалов	Flournoy R. W.	Corrosion, Abr. 1953, Topic Section
Литые изделия из эпоксидных смол	—	Aero Research Tech. Notes Bull, 138 (1954)
Применение тонкого полиэтилена в строительстве установок	Himsworth F. R.	Chem. and Ind. (Lond.) 1950, стр. 555
Тонкие листы из стеклопластиков	Treseder R. S.	Corrosion, июль 1954 г. Tech. Comm. News., стр. 18
Книга: Plastics for Corrosion-resisting Applications	Shepard S. W. Seymour R. B., Steiner R. H.	Corrosion 1954, 10, 215 Изд-во Reinhold

Ряд докладов по коррозионностойким материалам был представлен на Международном коллоквиуме, посвященном вопросу пассивности металлов. Они были опубликованы в специальном номере журнала Zeitschrift für Elektrochemie, 1958. Особого внимания заслуживают работы Нильсена, Родина, Пражака, Кариуса и Томашова по нержавеющим сталям. Улиг обобщил свою точку зрения по вопросу коррозионной стойкости сплавов, в основу которой он положил наличие в некоторых атомах незаполненного D-уровня.

Некоторые замечания о возможностях применения этой точки зрения привел в конце своей статьи автор данной книги.

Вопрос о коррозии в щелочах рассматривался в данной главе лишь коротко. Поэтому ниже приводится список статей, подготовленный Торнхиллом, который может оказаться полезным для справок.

Название статьи	Автор	Журнал
<i>Аммонийные соли, аммиак и амины</i>		
Коррозия обычного листового алюминия, а также алюминия высшей чистоты в холодных растворах аммиака	Rohrig H., Roch T.	Aluminium, 1939, 21, 128
Коррозия железа в аммиаке	Mc Donald, Feller M.	Chem. Met. Engng., 1943, 50 (8), 111
Аммиак, получаемый как побочный продукт	Bell J.	Coke and Gas, 1950, 12, 206
Коррозия металлов при аммонолизе алифатических хлоридов	Treseder R. S., Miller R. F.	Corrosion, 1951, 7, 225
Коррозионные проблемы в современной установке получения кокса с улавливанием побочных продуктов	Pogacar C. F., Tice E. A.	Corrosion, 1951, 7, 76, 128
Образование $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при низких температурах в сильно гигроскопической среде	Von Steinwehr H. E., Weber R.	Naturwiss., 1952, 39, 140
Коррозия нержавеющей сталей при очистке с помощью жидкого аммиака	Gordon J. N.	U. S. Atomic Energy Comm. N.P.—6432, 1953
Коррозия в растворах гликоля и в гликолевых аминах и их порча в результате коррозии	Lloyd W. G., Taylor F. C.	Industr. Engng. Chem., 1954, 46, 2407
Коррозионные проблемы в производстве сульфата аммония	Bamforth A. W.	Corros. Tech., 1954, 1, (2), 31
Теплообменники из алюминиевого сплава в химических производствах	Binger W. W., Fritts H. W.	Corrosion, 1954, 10, 425
Взаимодействие между металлическим никелем и растворами этилендиамина	Keelen T. L., Anderson R. C.	J. Phys. Chem., 1955, 59, 881
Исследования в области коррозии меди на теплосиловых станциях. Часть I. Растворение меди в очень разбавленных водных растворах аммиака	Fuchs W., Brandes J.	Mitt. Verein. Grosskesselb., 1955, 37, 670
Коррозия олова в водных растворах аммиака	Britton S. C., Michael D. G.	J. Appl. Chem., 1955, 5, 1
Защита кристаллизаторов сульфата аммония с помощью ингибиторов	Roberti G., Gianni F., Bombara G.	Metallurg. Ital., 1956, 48, 281
Скорость коррозии малоуглеродистой стали в растворах системы NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —NH <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O	Hackermann N., Hurd R. M., Snavely E. S.	Corrosion, 1958, 14, 203t
<i>Растворы едкого натра. Алюминий</i>		
Поглощение водорода алюминием в процессе коррозии в растворе едкого натра	Ranseley C. E., Neufeld H.	Nature, 1947, 159, 709
Коррозия алюминия в растворах едкого натра	Streicher M. A.	J. Electrochem. Soc., 1948, 95, 285; 1949, 96, 170

Название статьи	Автор	Журнал
Коррозия алюминия в растворах едкого натра. Влияние желатины и марганцовокислого калия	Streicher M. A.	Industr. Engng. Chem., 1949, 41, 818
Скорость растворения алюминия высшей чистоты в растворах едкого натра	Straumanis M. E., Brakšs N.	J. Electrochem. Soc., 1949, 95, 98
Влияние легирования алюминия небольшими количествами других элементов на скорость его растворения в щелочах	Straumanis M. E., Brakšs N.	J. Electrochem. Soc., 1949, 96, 310
Коррозия алюминия и его сплавов в щелочных растворах	Machu W., Hussein M. K.	Werkst. u. Korrosion, 1954, 5 (8/9), 295
Влияние кристаллографического направления на скорость коррозии алюминия в кислотах и щелочах	Orem T. H.	Bur. Stand. J. Res., 1957, 58, (3), 157
Коррозия алюминия в щелочной среде	Makram H.	C. R., 1957, 244, 3153, 245, 1060
Растворение алюминия в щелочных растворах	Heath S., Tolley G.	Chem. and Ind., 1957, 77, 367
<i>Растворы едкого натра. Железо</i>		
Влияние наложения переменного тока на анодное образование феррата	Grube G., Gmelin H.	Z. Elektrochem., 1920, 26, 153
Образование солей щелочных металлов закиси и окиси железа в результате электролиза	Grube G., Gmelin H.	Z. Elektrochem., 1920, 26, 459
Исследование коррозии железа в растворах щелочей и разных солей	Taussig K.	Arch. Warmewirt., 1927, 8, 337
Защитное действие сульфата натрия на коррозию слиткового железа в растворах щелочей и солей при высоких давлениях	Berl E., von Taack F.	Arch. Warmewirt., 1928, 9, 165
Электрохимическая защита железа от коррозии в щелочах	Стендер В. В., Артамонов Б. П.	Trans. Electrochem. Soc., 1937, 72, 389
Анионное железо	Scholder R.	Angew. Chem., 1936, 49, 255
Ускоряющее влияние цинка и алюминия на коррозию железа в щелочных растворах	Nilsson G.	Nature, 1943, 152, 189
Поведение активированного железа в растворах едкого натра	Nilsson G.	Nature, 1946, 157, 587
Коррозия железа в растворах едкого натра	Pourbaix M.	Bull. Tech. Assn. Ing. Brussels, 1946—1947, (1) 67; (3) 109
Влияние некоторых ингибиторов и активаторов коррозии на перенапряжение водорода на железных катодах в растворах NaOH	Ammar I. A., Awad S. A.	J. Phys. Chem., 1956, 60, 871
О действии ингибирующих добавок при растворении железа в щелочных растворах	Левина С. Д.	Журн. прикл. химии, 1956, 29, 1353

Название статьи	Автор	Журнал
<i>Растворы едкого натра. Никель</i>		
Коррозионная стойкость никеля и его сплавов в едких щелочах	Int. Nickel Co	Dev. and Res. Div. Tech. Bull T6, 1945
Анодное поведение никеля в щелочных растворах	Волчкова Л. М., Антонова Л. Г., Кра- сильщиков А. И.	Журн. физ. химии, 1949, 23, 441; 714
Стойкость никеля и его сплавов в растворах едкой щелочи	—	Chimica e Industria, 1956, 38, 804
Применение чистого никеля в со- довой промышленности	—	Rev. Nickel, 1956, 1, 17
<i>Расплавленные щелочи</i>		
Коррозия тиглей при плавке кау- стической соды	Perret U.	Chimica e. Industria, 1938, 20, 133
Коррозия металлов в расплав- ленных щелочах	Graighead C. M., Smith L. A., Phil- lips E. C., Jaffee R. I.	U. S. Atomic Energy Comm. AECD—3704, 1952
Исследование коррозии и пере- носа никеля в расплавленном NaOH	Lad R. A., Si- mon S. L.	Corrosion, 1954, 10, 435t
Тигли для плавки щелочей	Young R. S., Ben- field D. A., Strachan K. G. A.	Chem. Tr. J., 1954, 135, 486
Влияние добавок на коррозию и перенос в системах едкий натр— никель в условиях свободной кон- векции	Forestieri A. F.	U. S. Natl. Adv. Comm, Aero. Res. Memo E54E19. 1954
Продукты коррозии никеля в расплавленной щелочи при окисли- тельных условиях	Dyer L. D., Bo- rie B. S., Smith G. P.	U. S. Atomic Energy Comm. ORNL—1667, 1954
Коррозия никеля в расплавлен- ном едком натре	Peoples R. S., Mil- ler P. D., Hannan H. D.	U. S. Atomic Energy Comm. BMI—1041, 1955
Превращения и равновесия в рас- плавах щелочей. I. Действия распла- вов щелочей на золото, серебро и платину	Lux H., Nieder- maier T.	Z. Anorg. Chemie, 1955, 282, 196
Реакции между расплавленным едким натром и разными металлами	Williams D. D., Grand J. A., Mil- ler R. R.	J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5150
Коррозия никеля и других мате- риалов в расплавленном едком натре в статических условиях	Gregory J. N., Hod- ge N., Iredale J. V. G.	Atomic Energy Res. Est. C/M—272, 1956
Коррозия и эрозия никеля в су- спензиях расплавленного едкого на- тра и ураната натрия в динамиче- ских условиях	Gregory J. N., Hod- ge N., Iredale J. V. G.	Atomic Energy Res. Est. C/M—273, 1956
Исследование коррозии и компо- нентов в системах, содержащих рас- плавленный едкий натр	Simons E. M., Mil- ler N. E., Stang J. H., Weaver C. V.	U. S. Atomic Energy Comm. BMI—1118, 1956
Двуфазный продукт, образующий- ся при реакции между едким натром и инконелем	Smith G. P., Steid- litz M. E., Hoff- mann E. E.	U. S. Atomic Energy Comm. ORNL—2129, 1957

Продолжение

Название статьи	Автор	Журнал
Действие расплавов едкого натра на сплавы никеля, молибдена и железа при 815°	Smith G. P., Steidlitz M. E., Hoffmann E. E.	U. S. Atomic Energy Comm. ORNL—2131, 1957
Коррозия и перенос в расплавленном едком натре. Часть I. Методика эксперимента	Smith G. P., Steidlitz M. E., Hoffmann E. E.	Corrosion, 1957, 13, 561t
Коррозия и перенос в расплавленном едком натре. Часть II. Коррозия сплавов никель-молибден-железо	Smith G. P., Hoffmann E. E.	Corrosion, 1957, 13, 627t
Реакции в системе гидрат окиси натрия — никель	Matthews D. M., Kruh R. F.	Industr. Engng. Chem. 1957, 49, 55
Коррозия и перенос в расплавленном едком натре. Часть III. Образование сложных окалин на никонеле	Smith G. P., Steidlitz M. E., Hoffmann E. E.	Corrosion, 1958, 14, 47t
<i>Конструкционные материалы</i>		
Чугун, стойкий в кислотах и щелочах	Haase H. G.	Stahl u Eisen, 1927, 47, 2112
Коррозионные исследования и основные факторы, определяющие выбор сплавов для оборудования производства едкого натра и едкого кали	Першке М. В., Попова Л.	Chimie et Industrie, 1930, спец. №, март, 232
Металлы, стойкие в щелочах	Everhart J. L.	Chem. Met. Engng., 1932, 39, 88
Поведение конструкционных материалов в каустической соде	Разные авторы	Chem. Met. Engng., 1949, 56 (12), 213; 1950, 57 (1), 213; (2), 215
Экономическое значение борьбы с коррозией	Krannich W.	Chemische Industrie, 1950, 2, 323
Завод по производству щелочи и хлора	—	Industrial Chemist, 1951, 27, 115
Коррозия в едком натре	Fontana M. G.	Industr. Engng. Chem., 1952, 44 (6), 81A
Применение аустенитного никелевого чугуна в производстве щелочей	Teeple H. O.	Iron and Steel, 1952, 25, 38
Коррозия в щелочах никележелезных сварных швов, получающихся при изготовлении аппаратов из железа, плакированного никелем	Gegner P. J.	Corrosion, 1956, 12, 2616
Коррозия испарителей. Коррозия никеля в едком натре	Hembold P. A.	Corros. Tech., 1956, 3, 384; Corr. et. Anticorr, 1956, 4 (8) 271
Чугунные котлы для химических производств	—	Giesserei technik, 1956, 2, 211
Сосуды для щелочей из стали, облицованной никелем	Weis J. L.	Industr. Engng. Chem, 1957, 49 (6), 69A
<i>Разные щелочи</i>		
* Действие растворов извести на алюминий	Assarsson G.	Z. Anorg. Chem., 1930, 191, 333

Название статьи	Автор	Журнал
Поведение магния в растворах щелочи	Левитина Е. И.	Журн. Общ. химии, 1954, 24, 216
Несколько случаев коррозии химического оборудования	Friend W. Z., La Que F. L.	Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1946, 42, 849
Металлургические методы борьбы с коррозией и эрозией в нефтяной промышленности	Morton B. B.	J. Inst. Petroleum, 1948, 34, 1
Коррозионные испытания в производстве мыл и жирных кислот	Friend W. Z., Mason J. F.	Corrosion, 1949, 5, 355
Библиография по вопросу коррозии котлов для щелочной варки. Дополнение за 1954—1955 г.	Whitney R. P., Han S. T.	TAPPI, 1956, 39, (4), 182A
Моечные составы для алюминиевого оборудования в молочной промышленности	Wright W. A.	Dairy Engng, 1956, 73, 167
Исследование коррозии углеродистой стали в перекачиваемых щелочах методом определения зависимости потенциал—время и снятия поляризационных кривых	Mueller W. A.	Can. J. Tech., 1956, 34, 162
Часть I. Теория, методика и отдельные результаты	—	
Часть II. Смесь белого щелока с окисленным или неокисленным черным щелоком	—	TAPPI, 1957, 40, 129
Коррозия алюминия в щелочных растворах комплексобразующих веществ	Mc Cune H. W.	Industr. Engng. Chem. 1958, 50, 67

Среди самых последних опубликованных работ по рассматриваемому вопросу имеется статья, посвященная поведению алюминия в щелочах и аминах, со сравнительными данными для тяжелых металлов (A. Bukowiecki, Werkst. u. Korrosion, 1959, 10, 91).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Vondráček, J. Izák Křížko, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1925, 44, 376; R. Vondráček, Coll. Czech. chem. Comm. 1929, 1, 627; C. W. Borgman, U. R. Evans, Trans. Electrochem. Soc. 1934, 65, 249.
2. U. R. Evans, J. Inst. Met. 1923, 30, 239 (в особенности стр. 272).
3. А. И. Каневский, Журнал прикладной химии, 1955, 28, 1088.
4. U. R. Evans, J. Inst. Met. 1923, 30, 239 (в особенности стр. 256); W. A. Tilden, J. Soc. chem. Ind. 1886, 5, 85.
5. S. Uchida, I. Nakayama, J. Soc. chem. Ind., Japan, 1933, 36, 416B, 635B.
6. B. C. Y. Lu, W. F. Graydon, J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 6136.
7. T. P. Hoar, D. Havenhand, J. Iron. St. Inst. 1936, 133, 239P; T. P. Hoar, T. N. Morris, W. B. Adam, J. Iron. St. Inst., 1939, 140, 55P; 1941, 144, 133P.
8. W. D. Richardson, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1920, 38, 265.
9. J. R. Rylands, J. R. Jenkinson, Proc. Inst. Mech. Engrs. 1948, 158, 405 (в особенности фиг. 3, стр. 406).
10. F. Tödt, R. Freier, W. Schwarz, Z. Elektrochem. 1949, 53, 132 (в особенности фиг. 7 и 8, стр. 140, 141); H. Grubitsch, Z. Metallk. 1956, 47, 188; (см. также стр. 123 этой книги).



11. W. R. Buck, H. Leidheiser, Corrosion, 1958, 14, 308t; Z. Elektrochem. 1958, 62, 690.
12. H. Endo, Sci. Rep. Tohoku Univ. 1928, 17, 1245, 1265 (в особенности стр. 1261).
13. U. R. Evans, J. Inst. Met. 1923, 30, 239 (в особенности стр. 254); 1925, 33, 27 (в особенности стр. 37).
14. W. Palmaer, «Corrosion of Metals» 1931, Vol. 2, p. 106 (Svenska Bokhandels centralen A. B.); H. Moore and E. A. G. Liddiard, Chem. and Ind. (Lond.) 1935, 786 (в особенности стр. 789).
15. W. Y. Müller and E. Löw, Aluminium 1936, 18, 478, 541; M. Straumanis, Korros. Metallsch. 1938, 14, 81 (в особенности фиг. 1 на стр. 82).
16. P. A. Jacquet, Assoc. Ital. Metallurgica, 2-nd. Congress, 1948, p. 31; G. Chaudron, Helv. chim. Acta 1948, 31, 1553.
17. C. V. King and M. M. Braverman, J. Amer. chem. Soc. 1932, 54, 1744 (в особенности стр. 1756).
18. A. Thiel, J. Eckell, Z. Elektrochem. 1927, 33, 370; A. Thiel, W. Ernst, Korros. Metallsch. 1930, 6, 97; В. О. Крениг, В. Н. Успенская, Korros. Metallsch. 1935, 11, 10; 1936, 12, 123; L. Whitby, Trans. Faraday Soc. 1933, 29, 1318; M. Straumanis, Z. Phys. Chem. (A) 1930, 148, 349; Korros. Metallsch. 1938, 14, 67, 81; J. Electrochem. Soc. 1955, 102, 304 (Wang Y. N.); 1958, 105, 284; W. J. Müller, Korros. Metallsch. 1938, 14, 49, 77, 83; Trans. Electrochem. Soc. 1939, 76, 171; V. Čupr, Korros. Metallsch. 1939, 15, 256.
19. B. E. Roetheli, G. L. Cox, W. B. Littreal, Met. Alloys 1932, 3, 73.
20. M. Pourbaix, C. I. T. C. E. Meeting 1954, p. 137. Цитата из работы А. Я. Шаталова.
21. D. M. Mathews, R. F. Kruh, Industr. Engng. Chem. 1957, 49, 55.
22. M. A. Streicher, Trans. Electrochem. Soc. 1948, 93, 285; 1949, 96, 170 (в особенности стр. 180).
23. J. T. Waber, G. E. Sturdy, J. Electrochem. Soc. 1954, 101, 583.
24. W. F. Higgins, Chem. and Ind. (Lond.) 1958, 1604 (в особенности стр. 1605).
25. W. Beck, частное сообщение 22 декабря 1957 г.
26. R. E. McNulty, J. D. Hanawalt, Trans. Electrochem. Soc. 1942, 81, 423; J. D. Hanawalt, C. E. Nelson, J. A. Peloubet, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1942, 147, 273; F. A. Fox, C. J. Bushrod, J. Inst. Met. 1944, 70, 325; 1945, 71, 255; 1946, 72, 51; F. A. Fox, J. K. Davies, J. Inst. Met. 1947, 73, 553; C. J. Bushrod, J. Inst. Met. 1947, 73, 567; F. W. Fink, Metal finish J. 1955, 1, 324; A. Beerwald, Z. Metallk. 1941, 33, 28.
- Электрохимия коррозии магния рассматривается в статьях: G. E. Coates, J. Chem. Soc. 1945, pp. 478, 480, 484 (3 статьи); J. Inst. Met. 1945, 71, 457. Коррозия в соляной кислоте рассматривается в статье: R. Roald, W. Beck, J. Electrochem. Soc. 1951, 98, 277.
- Влияние железа на коррозию магния разбирается в статистической работе: E. R. W. Jones, M. K. Petch, J. Inst. Met. 1947, 73, 129.
27. С. А. Балезин, Г. С. Парфенов, Журнал прикладной химии 1953, 26, 795.
28. H. J. T. Ellingham, J. Chem. Soc. 1932, p. 1565.
29. U. R. Evans, Trans. Faraday Soc. 1944, 40, 120; C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 1947, p. 694; K. J. Vetter, Z. Phys. Chem. 1950, 194, 199, 284.
30. E. Raub, Metalloberfläche 1953, 5, B17.
31. U. R. Evans, J. Chem. Soc. 1927, p. 1020 (в особенности стр. 1036); Hedges E. S., J. Chem. Soc., 1928, p. 969.
32. W. P. McKinnell, L. F. Lockwood, R. Speiser, F. H. Beck, M. G. Fontana, Corrosion 1958, 14, 9t.
33. L. Tronstad, C. W. Borgmann, Trans. Faraday Soc. 1934, 30, 349.
34. K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 1951, 55, 675; 1952, 56, 16; 1952, 56, 106; H. C. Gatos, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. 1952, 99, 250; H. H. Uhlig, T. L. O'Connor, J. Electrochem. Soc. 1955, 102, 562; U. R. Evans, Z. Electrochem. 1958, 62, 619 (в особенности стр. 623).
35. U. R. Evans, J. Iron St. Inst., 1940, 141, 219P (в особенности стр. 225P).
36. C. T. Schonbein, M. Faraday, Phil. Mag. (iii) 1836, 9, 53, 57.
37. H. L. Heathcote, J. Soc. Chem. Ind. 1907, 26, 899.
38. M. Werner, Z. Metallk. 1953, 44, 37.
39. W. G. Whitman, R. P. Russell, Industr. Engng. Chem. 1925, 17, 348.
40. G. Schikorr, «Die Zersetzungerscheinungen der Metalle» 1934, p. 130 (Barth).
41. H. W. Van der Hoeven, «Korrosion VIII» 1954—55, p. 53, Verlag Chemie.
42. R. J. T. Caney, B. Henshall, Corrosion Symposium (Melbourne University) 1955—56, p. 416.
43. E. Rabald, Werkst. u. Korrosion, 1956, 7, 652.

44. C. P. Dillon, *Corrosion* 1956, 12, 623t.
45. J. Eddy, F. A. Rohman, *Industr. Engng. Chem.* 1936, 28, 30.
46. Е. И. Литвинова, *Журн. прикладной химии*, 1956, 29, 1521.
47. O. P. Watts, N. D. Whipple, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* 1917, 32, 257 (в особенности стр. 268).
48. C. V. King, M. B. Abramson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2290; C. V. King, M. Hochberg, *J. Electrochem. Soc.* 1950, 97, 191; C. V. King, H. Salzberg, *J. Electrochem. Soc.* 1950, 97, 290; C. V. King, F. S. Lang, *J. Electrochem. Soc.*, 1952, 99, 295; A. C. Markides, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 1958, 105, 156; F. P. Bowden, J. N. Agar, *Chem. Soc. Ann. Rep.* 1938, 35, 93; R. G. van Name, D. U. Hill, *Amer. J. Sci.* 1916, 42, 301; E. Brunner, *Z. Phys. Chem.*, 1904, 47, 56 (в особенности стр. 65); C. V. King, N. Mayer, E. Hillner, R. Skomarovski, *J. Electrochem. Soc.* 1953, 100, 473; 1956, 103, 261; 1957, 104, 417.
49. U. R. Evans, *J. Chem. Soc.* 1930, p. 478.
50. H. C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.* 1956, 103, 286.
51. U. R. Evans, I. D. G. Berwick, *J. Chem. Soc.* 1952, p. 3432.
52. I. D. G. Berwick, U. R. Evans, *J. Appl. Chem.* 1952, 2, 576.
53. C. Edeleanu *Nature* 1954, 173, 739; *J. Iron St. Inst.* 1958, 188, 122.
54. Н. Д. Томашов *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 717.
55. *Platinum Metals Review*, 1958, 2, 117.
56. C. Edeleanu, *Nature* 1954, 173, 739; R. A. U. Huddle, «Fundamental Aspects of Metallic Corrosion in Watercooled Reactors» 1957, p. 20 (A. E. R. E.) — цитируется работа Чилтона; H. Hatwell, *Диссертация*, Париж, 1954.
57. C. Edeleanu, *Nature* 1954, 173, 739; *Metallurgia* 1954, 50, 113; *Corros. Tech.* 1955, 2, 204; *J. Iron St. Inst.* 1957, 185, 482; 1958, 188, 122; G. H. Cartledge, *Nature* 1956, 177, 181; *J. Electrochem. Soc.* 1957, 104, 420.
58. C. Carius, Cebelcor, *Rapport Technique N 66* (1958), p. 13.
59. I. I. Tingley, *Corrosion* 1958, 14, 273t.
60. J. M. West, *J. Appl. Chem.* 1959, 9, 1.
61. C. Edeleanu, *Metallurgia* 1954, 50, 113.
62. W. H. J. Vernon, F. Wormwell, T. J. Nurse, *J. Iron St. Inst.* 1944, 150, 81; E. M. Mahla, N. A. Nielsen, *Trans. Electrochem. Soc.* 1948, 93, 1; T. N. Rhodin, *Corrosion* 1956, 12, 123t, 465t; N. A. Nielsen, T. N. Rhodin, *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 707; W. P. Mc Kinell, R. Speiser, M. G. Fontana, F. H. Beck, *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 733; H. H. Uhlig, *Corrosion* 1956, 12, 135t. T. Tokumitsu, *Nature* 1940, 145, 580.
63. M. A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.* 1956, 103, 375; вопросы причин межкристаллической коррозии рассматриваются в *J. Electrochem. Soc.* 1959, 106, 161.
64. C. Edeleanu, частное сообщение 12 октября 1956 г.; N. P. Inglis, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, стр. 180.
65. L. Guittou, *Métaux et Corros.* 1950, 25, 91, 164; K. Bungardt, H. J. Rocha, *Werkst. u. Korrosion*, 1952, 3, 209; E. Smith, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1953, p. 59; N. P. Inglis, *Chem. and Ind. (Lond.)*, 1957, p. 180; *Symposium on Evaluation Tests for Stainless Steels*, A. S. T. M., *Spec. Tech. Pub.* 93, 1949.
66. C. P. Larrabee, W. F. Rogers, *Corrosion*, 1951, 7, 276.
67. J. M. Bryan, J. W. Selby, *J. Sci. Food Agriculture* 1951, No. 8, p. 359.
68. C. F. Poe, E. M. van Vleet, *Industr. Engng. Chem.*, 1949, 41, 208.
69. H. A. Liebhafski, A. E. Neukirk, *Corrosion* 1956, 12, 92t.
70. H. Braun, *Werkst. u. Korrosion*, 1952, 3, 93.
71. W. P. Rees, B. D. Burns, A. J. Cook, *J. Iron St. Inst.* 1949, 162, 325; L. Smith, K. W. J. Bowen, *J. Iron St. Inst.*, 148, 158, 295; H. W. Kirby, J. T. Morley, *J. Iron, St. Inst.* 1948, 158, 289; M. G. Fontana, *Industr. Engng. Chem.* 1951, 43, July, 91A; T. P. Hoar, K. W. J. Bowen, *Trans. Amer. Soc. Met.* 1953, 45, 443; A. H. Sully, *J. Inst. Met.* 1951—52, 80, 173; R. O. Williams, H. W. Paxton, *J. Iron St. Inst.* 1957, 185, 358. (См. также стр. 568 данной книги).
72. *Corrosion*, май 1955, т. 11, стр. 75.
73. E. P. Heedley, *Assoc. S. Africa Mech. Elect. Eng.* 1934, 8, 106.
74. H. T. Shirley, J. E. Truman, *J. Iron St. Inst.* 1952, 171, 354; J. E. Truman, *J. Appl. Chem.* 1954, 4, 273; J. M. West, *J. Appl. Chem.* 1959, 9, 1.
75. J. L. English, *Corrosion*, июнь 1956 г., 12, стр. 65.
76. A. B. McIntosh, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 687; M. Simnad, R. Smoluchowski, *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1961; A. H. Cottrell, *Metallurg. Reviews* 1958, 1, 479 (в особенности стр. 519).
77. K. Lintner, E. Nachtigall, E. Schmid, *Metall* 1957, 11, 31.
78. H. H. Uhlig, E. M. Wallace, *Trans. Electrochem. Soc.* 1942, 81, 511; H. H. Uhlig, *Corrosion* 1951, 7, 401.
79. L. Guittou, *Métaux* 1945, 20, 68; 1947, 22, 47.
80. F. N. Speller, *Corrosion* 1955, 11, 303t; M. A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.*, 1956, 103, 375.
81. F. H. Keating, частное сообщение.

82. G. A. Sands, *Industr. Engng. Chem.* 1948, 40, 1937.
83. W. Kaplan, R. J. Andrews, *Industr. Engng. Chem.* 1948, 40, 1946; J. D. Clark, M. A. Walsh, *Trans. H. Y. Acad. Sci.* 1955, 17, 279.
84. Corrosion, окт. 1956 г., т. 12, стр. 93.
85. J. B. B. ü n g e r, *Werkst. u. Korrosion* 1956, 7, 322.
86. P. E. Krystow, M. Balicki, *Corrosion* 1956, 12, 449t.
87. J. H. G. М о н ы р е н н ы, «Stainless Iron and Steel» (Chapman & Hall), F. H. Keating «Chromium—Nickel Austenitic Steels» (Butterworth); L. C o l u m b i e r, «Aciers inoxydables, aciers réfractaires» (Dunod); H. B r a u n, *Werkst. u. Korrosion* 1952, 3, 93; L. G u i t t o n, *Métaux et Corros.*, 1950, 25, 164; E. Smith, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1953, p. 59.
88. N. P. Inglis, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1948, p. 202. 1957, p. 180.
89. G. A. Sands, *Industr. Engng. Chem.* 1948, 40, 1937; N. P. Inglis, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 180.
90. Corrosion, окт. 1956, т. 12, стр. 77; W. W. B i n g e r, *Corrosion*, Jan. 1952, Topic Section, p. 1.
91. R. S e l i g m a n, P. W i l l i a m s, *J. Soc. Chem. Ind.* 1916, 35, 88; 1918, 37, 159T; G. S c h i k o r r, «Die Zersetzungerscheinungen der Metalle», 1943, p. 75 (Berth); H. O. T e e p l e *Corrosion*, 1952, 8, 14; A. B. M c K e e, W. W. B i n g e r, *Corrosion*, 1957, 13, 786t; J. M. B r a y n, «Aluminium and Aluminium Alloys in the Food Industry» (H. M. Stationery Office); «Aluminium in the Chemical and Food Industries» (British Aluminium Co.).
92. R. C. P l u m b, M. H. B r o w n, J. E. L e w i s, *Corrosion* 1956, 12, 277t.
93. M. C o o k, *J. Inst. Met.* 1953—54, 82, 93; N. P. Inglis, *Chem. and Ind. (Lond.)*, 1957, p. 180 (стойкость титана в азотной кислоте); J. B. C o t t o n, *Chem. and Ind. (Lond.)*, 1958, p. 68 (Общая коррозионная стойкость); J. B. C o t t o n, B. P. D o w n i n g, *Trans. Inst. Marine Engrs.*, 1957, 69, 311 (Стойкость в морской воде); D. S c h l a i n, C. B. K e n a n a n, *Corrosion*, 1958, 14, 405t (сравнение с другими сплавами).
94. O. R ü d i g e r, R. W. F i s c h e r, W. K n o r r, *Tech. Mitt. Krupp.* 1956, 14, 82.
95. G. T. F r a s e r, W. L. F i n l a y, A. G. G a t e r s o n, *Mater. and Meth.* 1956, 43, May, p. 112; N. P. Inglis, M. K. M c Q u i l l a n, *Endeavour* 1958, 17, 77.
96. M. E. S t r a u m a n i s, P. C. C h e n, *J. Electrochem. Soc.*, 1951, 98, 234; M. E. S t r a u m a n i s, C. B. G i l l, *J. Electrochem. Soc.*, 1954, 101, 10; J. B. C o t t o n, H. B r a d l e y, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1958, p. 640 (стойкость в различных средах).
97. R. C. B e r t o s s a, *Iron Age*, 1957, 180, 31 окт., стр. 59.
98. F. W. F i n k, *Industr. Engng. Chem.*, 1958, 50, янв., стр. 129A.
99. H. M. B u r t e, et. al., *Metal Progr.*, 1955, 67, N 5, p. 115; G. T. M u c h l e n k a m p, A. D. S c h w o p p e, *Corrosion*, 1955, 11, 182a; L. B. G o l d e n, I. R. L a n e, W. L. A c h e r m a n, *Industr. Engng. Chem.*, 1953, 45, 782; H. R. T o l e r, *Bull. Amer. Ceramic Soc.*, 1955, 34, 4.
100. L. B. G o l d e n, I. R. L a n e, W. L. A c h e r m a n, *Industr. Engng. Chem.*, 1952, 44, 1930; 1953, 45, 782, L. R o t h e r h a m, *Chem. and Ind. (Lond.)*, 1954, p. 1164; M. E. S t r a u m a n i s, J. I. B a l l a s s, *Z. Anorg. Chem.*, 1955, 278, 33; G. L. M i l l e r, *Corros. Prev. Control* 1954, 1, 23.
101. J. C a u c h o i k, J. L a v a r d, *Métaux et Corros.*, 1950, 25, 115.
102. M. E. S t r a u m a n i s, J. I. B a l l a s s, *Z. Anorg. Chem.* 1955, 278, 33.
103. *Corrosion*, Aug. 1955, Gen. News Section, p. 86; L. L. G i l b e r t, C. W. F u n k, *Metal Progr.* 1956, 70, ноябрь, стр. 93; J. B. R i t t e n h o u s e, C. A. P a p p, *Corrosion* 1958, 14, 283t; H. B. B o m b e r g e r, *Corrosion* 1957, 13, 287t.
104. C. W. B a l k e, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1948, p. 82; F. G. C o x, *Corr., Prevention and Control*, March 1958, 5, p. 44.
105. A. B. M c I n t o s h, *J. Inst. Met.*, 1956—57, 85, 367; «Technology of Columbium (Niobium)» (Electrochemical Society).
106. C. A. H a m p e l, *Rare Metals Handbook*, 1954, p. 283 (Reinhold); Kirk—Othren, «Encyclopaedia of Chemical Technology», 1952, 9, 193 (Interscience Publishers); M. G. F o n t a n a, *Industr. Engng. Chem.*, July 1952, p. 71A; W. R o h n, *Z. Metallk.* 1926, 18, 387; L. R o t h e r h a m, Частное сообщение, 8 янв. 1955.
107. A i t c h i s o n, *J. Chem. Soc.*, 1915, p. 1531; *J. Iron St. Inst.*, 1916, 93, 77 (в общ. бениности стр. 87).
108. E. F r a n k e, *Werkst. u. Korrosion*, 1951, 19, 40.
109. A. C u i t t o n, *Métaux et Corros.*, 1950, 25, 84.
110. J. E. H u r s t, R. V. R i l e y, *J. Iron St. Inst.*, 1947, 155, 172; A. P a r k e r, *J. Inst. Mech. Engrs.*, 1948, 158, 414; J. D o d d, *Corros. Tech.*, 1955, 2, 37; K. M. G u g g e n h e i m e r, H. H e i t l e r, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 45, 137; R. L e f é b u r e, *Métaux et Corros.* 1950, 25, 9, 44, 67.
111. M. W e r n e r, *Z. Metallk.* 1953, 44, 37.
112. M. W e r n e r, *Z. Metallk.* 1930, 22, 342; 1932, 24, 85; *Korrosion u. Metallsch.*, 1930, 6, 134; A. S c h ü n e m a n n, *Korrosion u. Metallsch.*, 1933, 9, 325; O. K r ö h n k e, G. M a s s i n g, «Die Korrosion Metallischer Werkstoffe» Band II (1938), s. 496 (Hirzel); O. H e c k -

- ler, H. H a n e m a n n, Z. Metallk., 1938, 30, 410; S. W. S h e p a r d, Corrosion, 1951, 7, 279; K. H. R o l l i, Corrosion, 1951, 7, 454; G. S c h i k o r r, «Zersetzungerscheinungen der Metalle» 1943, s. 83, 84. (Коррозия в других [кислотах]).
113. H. S a l z b e r g, C. V. K i n g, J. Electrochem. Soc., 1950, 97, 290.
114. R. L a n d a u, Corrosion, 1952, 8, 283; A. G u i t t o n, Métaux et Corros. 1950, 25, 34; E. L i n g n a u, Werkst. u. Korrosion 1957, 8, 216.
115. J. M. P i r i e, Chem. and Ind. (Lond.), 1947, p. 91, 134; E. M. W i s e, Métaux et Corros., 1949, 24, 87; Engelhard C., Métaux et Corros. 1950, 25, 170.
116. J. T. R i c h a r d s, Corrosion, 1953, 9, 359.
117. G. T a m m a n n, Z. Anorg. Chem., 1919, 107, 1; G. T a m m a n n, E. B r a u n s, Z. Anorg. Chem. 1931, 200, 209; G. T a m m a n n, Ann. Physik, 1929, 1, 309, 321; U. D e h l i n g e r, R. G l o c k e r, Ann. Physik. 1933, 16, 100 (особенно стр. 108); L. G r a f, Korrosion u. Metallsch., 1935, 11, 34 (особенно стр. 40); Z. Metallk., 1949, 40, 275; C. W. S t i l l w e l l, E. T. T u r n i p s e e d, Industr. Engng. Chem. 1934, 26, 740 (поведение  $\epsilon$ -латуней в зависимости от коррозионной среды); J. I. F i s h e r, J. H a l p e r n, J. Electrochem. Soc., 1956, 103, 282 (поведение сплавов Cu—Au в растворах аммиака).
-

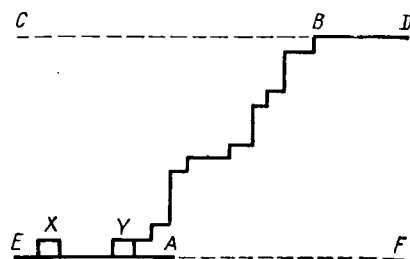
## ГЛАВА X

### РОЛЬ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В КОРРОЗИИ

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

**Кристаллическая структура металлов.** Хорошо известно, что атомы металлов, так же, как и солей, расположены в определенном порядке. Но кристалл соли, который растет из раствора, обычно принимает определенную форму (куб в случае хлористого натрия), которая сразу дает представление об определенном расположении атомов в кристаллической решетке (или трехмерном образце); металлическое же изделие, получаемое литьем из расплавленного металла, приобретает очертания литейной формы. Тем не менее атомы металла располагаются в решетке в определенном порядке и для кристаллического состояния действительно типично внутреннее расположение атомов, а не наружное очертания.

Большинство металлов относится к трем сравнительно простым кристаллическим структурам<sup>1</sup>. Немногие металлы, как например,  $\beta$ -марганец, имеют сложные решетки, которые встречаются также и в сплавах<sup>2</sup>.



Фиг. 71. Переход от неровных к гладким поверхностям благодаря осаждению или растворению (схематично).

**Наружная форма кристаллов, выросших из раствора.** Легко понять, что кристаллы, вырастая из слегка пересыщенного раствора, стремятся принять геометрическую форму, которая говорит об упорядоченном расположении атомов. Даже если вначале очертание неправильное, то вещество будет осаждаться так, чтобы превратить неправильный контур в геометрически правильный (фиг. 71). Рассмотрим неровную часть поверхности (AB), которая непараллельна плотно упакованным слоям атомов и имеет незаполненные слои, и рассмотрим осаждение единственного добавочного атома. Он может прикрепиться в положении X, начав новый слой, но такое положение будет неустойчивым, так как он прикрепился только одной стороной и скоро, вероятно, снова покинет поверхность. С другой стороны, в положении Y атом прикрепляется не к одному атому, поэтому вероятнее, что он останется на месте. В общем атомы, по-видимому, осаждаются, чтобы заполнить незаконченные слои и превратить шероховатую поверхность в ровную, ограниченную плоскими гранями. Следовательно,

<sup>1</sup> Тремя простыми типами являются кубический пространственно-центрированный, кубический плоско-центрированный и гексагональный плотно-упакованный. Подробности можно найти в книгах по физике металлов. Элементарное изложение дано в книге Ф. Зейтца, а также Г. Дона и Е. Мала [1].

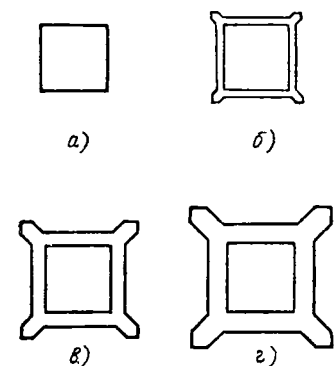
<sup>2</sup> Прочие типы решеток встречаются в неметаллах. Интересным примером служит графит, в котором атомы плотно упакованы параллельными слоями, находящимися на относительно большом расстоянии друг от друга, и слои могут скользить один по другому. Этим объясняются смазывающие свойства графита. Соединения, подобные сернистому молибдену с подобной же слоистой структурой, также являются смазками.

неправильная форма вырастет в правильную. Когда все незавершенные слои заполнятся (доведя поверхность кристалла до уровня  $CD$ ), то возникновение нового слоя очень затруднено. Из теории следует, что на совершенно упорядоченном кристалле самопроизвольное зарождение случается только в редких случаях, несмотря на очень большую степень пересыщения. Тот факт, что кристаллизация может происходить из слегка пересыщенных растворов, объясняется некоторым несовершенством структурной формы (винтовая дислокация), которая мешает получению конечной ровной поверхности, как бы много ни откладывалось свежего вещества. Эта форма роста обсуждается на стр. 340.

Можно теперь перейти к обратному процессу и предположить, что масса неправильной формы помещена в ненасыщенную жидкость; получится растворение вместо кристаллизации, но масса будет стремиться к переходу от неправильной к правильной геометрической форме. Атом, расположенный в конце неполного слоя, требует меньше энергии, чтобы оторваться от соседних атомов, чем в заполненном слое, удаление из которого привело бы к образованию дыры. Следовательно растворение будет удалять, во-первых, какие-нибудь совершенно неупорядоченные атомы, затем неполные ряды и таким образом приводить к возникновению ровной или почти ровной поверхности (как  $EF$ ). Грани, выявляемые «травлением», представляют плоскости, в которых кристаллографический порядок обеспечивает плотную атомную упаковку (т. е. большое число атомных центров на единицу площади расположено на одной плоскости).

Изложенное объясняет, почему при выделении и растворении кристалла имеется стремление к образованию ровных кристаллических граней; но влияют и другие факторы, которые благоприятствуют менее простым формам. Рост кристалла из раствора может продолжаться только в том случае, если концентрация у поверхности поддерживается немного выше величины насыщения; необходимо непрерывное пополнение отлагающегося материала; происходит ли это благодаря диффузии или конвекции, оно идет быстрее у углов, так что при росте вероятно углы удлиняются, образуя длинные иглы (фиг. 72); в конце концов это ведет к дендритным формам. Если кристалл образуется при охлаждении расплавленного материала ниже его точки плавления, то кристаллизация может идти только в том случае, если теплота затвердевания отводится, и это также может происходить предпочтительно у углов, снова благоприятствуя дендритному росту.

**Форма кристаллических зерен в литом металле.** Когда кристаллы, выделяясь в большом количестве, тесно соприкасаются друг с другом, то простых очертаний не получается. Рассмотрим расплавленный металл, отлитый в изложницу. Тепло отводится стенками. Кристаллические зародыши появятся у стенок, и кристаллы будут расти от них во всех направлениях. Кристаллы, параллельные стенкам, скоро вонзятся друг в друга, и рост в этом направлении прекратится. Но он может продолжаться в направлении под прямыми углами к стенкам, образуя длинные, узкие столбчатые кристаллы<sup>1</sup>. С другой стороны, при медленном охлаждении и почти при постоян-



Фиг. 72. Иглы, ведущие к дендритному росту, образовавшиеся преимущественным отложением на углах: а, б, в и г — схематически показывают последовательные состояния.

<sup>1</sup> Часто это является преимущественной ориентировкой в этой столбчатой зоне; на направление влияют малые добавки. В очень чистом свинце направление  $\{111\}$ ; в загрязненном свинце и в сплавах оно  $\{100\}$ . Теоретическое объяснение предложено В. А. Тиллером [2].

ной температуре кристаллические зародыши появятся в разных местах по всему объему расплава, тогда кристаллы будут расти до встречи друг с другом, образуя равноосную структуру. Здесь форма каждого зерна не будет определяться атомным порядком; границы зерен явятся поверхностями, вдоль которых кристаллы, произрастающие из разных зародышей, случайно встречаются один с другим.

Кристаллы часто растут в виде дендритов, главным образом потому, что теплота кристаллизации легче всего рассеивается от углов, и границы зерен в литом металле обычно бывают далеко не прямыми, вследствие сцепления дендритов. При отжиге (т. е. нагреве на температуру, при которой, несмотря на то что она значительно ниже точки плавления, атомы заметно подвижны) границы зерен стремятся выпрямиться, так как короткая прямая граница представляет состояние с меньшей энергией, чем длинная зубчатая. Если металл деформирован (обработан — операция, которая искажает структуру и повышает энергию) и затем нагрет, то могут образовываться новые зародыши, и вырастать новые неискаженные зерна, пока не произойдет рекристаллизация. Новые «вторичные» зерна обычно имеют более прямые очертания, чем исходные первичные зерна.

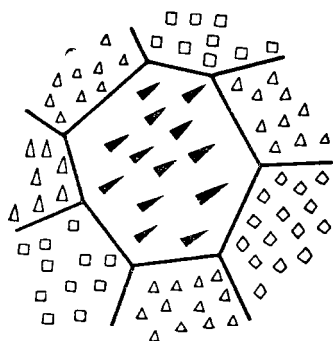
Таким образом, в поликристаллическом металле очертание зерен аллотриоморфно (определяемое положением, в котором встретились взаимно сближающиеся кристаллы), а не идиоморфно (определяемое распределением атомов по всему материалу, как в кубах хлористого натрия, кристаллизующегося из раствора). Если случайно в микросечении металлической отливки окажется, что зерно имеет четыре или шесть сторон, то это не служит доказательством, что металл имеет кубическую или гексагональную структуру. Возможно, что на разрезе в сплавах можно увидеть идиоморфные кристаллы, например, форму куба имеет соединение  $\text{Sb} - \text{Sn}$  в подшипниковом сплаве олово — сурьма — медь; кубы образуются пока главная масса сплава еще жидкая, так что ничто не мешает соединению присвоить ту форму, которая свойственна внутреннему распределению атомов. Но такие случаи необычны.

**Монокристаллы.** Соответствующей обработкой решетке всей массы металла может быть сообщена одна и та же ориентировка, так что весь металл становится монокристаллом. Если металл имеет вид круглого прутка, то это не мешает ему стать одним кристаллом, если только слои атомов параллельны друг другу по всей массе <sup>1</sup>. Теперь цилиндрические монокристаллы чаще всего получают расплавлением металла в трубке соответствующей формы и снижением температуры чуть-чуть ниже точки затвердевания, где вероятность спонтанного образования устойчивого зародыша кристалла очень мала; если затем в один конец внести прививку в виде маленького кристалла, он будет расти вдоль трубы, пока вся масса не станет одним большим кристаллом. Возможность спонтанной кристаллизации из второй точки, которая испортила бы результат, может быть уменьшена соответствующим устройством. По методу, предложенному Бригменом, трубка с металлом при температуре сначала выше точки плавления медленно передвигается через трубу печи, приспособленную создавать температурный градиент; когда данная точка в трубке достигнет достаточно низкой температуры, металл будет затвердевать, продолжая ориентировку уже полученную той порцией металла, которая достигла холодной области раньше; таким образом

<sup>1</sup> Автор вспоминает Х. Карпентера, который говорил ему о случае, когда он и Мисс Илам впервые показали монокристаллы в Королевском обществе. Он пытался получить поддержку для продолжения своей работы по этому вопросу, но безуспешно. События, как вспоминает автор, шли следующим образом. Оба экспериментатора чувствовали легкую тревогу, примет ли авторитетная аудитория круглый пруток за кристалл: так глубоко укоренилось представление, что кристалл имеет простую геометрическую форму, ограниченную ровными гранями, как например, куб или октаэдр. Но нервность быстро рассеялась, когда при открытии дискуссии Уильям Брагг схватил круглый пруток и провозгласил уверенно «это монокристалл!» Никто не рисковал возразить ему.

получается монокристалл. По желанию печь может передвигаться, а металл оставаться неподвижным. Метод, разработанный Пьонтелли, совершенно устраняет передвижение; ток в спиралях постепенно меняется таким образом, чтобы перемещать температурный градиент. Этот способ повышает шансы на успех [3].

Более ранний метод, развитый Карпендером и Илам в их классической работе, немного отличен от описанных. Исходным пунктом является слегка деформированный металл с неустойчивой структурой. Металл осторожно нагревается до температуры, при которой в какой-то точке для атомов имеется возможность перераспределяться, чтобы образовать устойчивый недеформированный зародыш. Последний будет затем расти, пока атомы не получат одинаковую ориентировку по всей массе. Другими словами вся масса металла станет монокристаллом. Если в случае неудачи появятся самопроизвольно два зародыша, образуется бикристалл. При соответствующем использовании температурных градиентов опасность получения бикристалла, вместо желаемого монокристалла, может быть сведена к минимуму. Монокристаллический металл мягче, чем поликристаллический, в котором границы зерен мешают скольжению, как будет объяснено позже.



Фиг. 73. Фигуры травления на различных зернах.

**Травимость зерен в зависимости от их ориентировки.** По виду зерен литого металла обычно нельзя ничего сказать о расположении атомов, но об этом можно судить при травлении. Если образец поликристаллического металла разрезать, отшлифовать и отполировать (механически или электролитическим методом описанным в главе VII), а затем протравить в соответствующей смеси кислот, то в отдельных местах зерен появляются фигуры травления, ограниченные ровными границами; по своей форме фигуры травления напоминают фигуры, которые образуются при вдавливании крошечного куба или крошечного октаэдра в мягкую поверхность воска. Эта форма является результатом того, что кислота начинает разъедать металл в тех точках, которые физически и (или) химически отличаются от остальных. Это приводит к образованию ровных граней вдоль плоскостей с наиболее плотной упаковкой атомов, таких как плоскость куба или октаэдра. Как уже объяснялось, когда один атом слоя удален, то удалять оставшиеся атомы этого слоя легче, чем начинать удалять атомы следующего слоя, и соответственно в какой-то момент передняя линия в результате разъединения будет представлять кристаллографическую плоскость. Если металл кристаллизуется в кубической системе, то грани фигур травления могут быть параллельными плоскостями куба или октаэдра, в зависимости от применяемого реагента.

Ясно, что если ориентировка двух соседних зерен различна, то грани расположатся под различными углами, и вид фигур травления тоже будет неодинаков (фиг. 73). Этот метод демонстрации и определения ориентировки отдельных зерен был в основном развит Вьоном в лаборатории Лакомба. Для алюминия была найдена следующая смесь (в см<sup>3</sup>):

Дымящая азотная кислота (уд. вес — 1,33)	150
Соляная кислота (уд. вес — 1,19)	80
Бутиловый спирт	60
Плавиковая кислота (уд. вес 1,14)	5

Реагенты смешиваются в указанном порядке при 0° С, а перед употреблением выдерживаются 1 час при 15° С. Все они должны быть абсолютно



чистыми. Особенно вредными загрязнениями являются кремний, железо и медь. Для реактива следует применять сосуды из тефлона или полиэтилена, а не из стекла [4].

Прочие смеси для выявления фигур травления получены соответствующим смешиванием различных ингредиентов, действующих каждый сообразно своим свойствам. Так, соляная кислота благоприятствует местному травлению, а плавиковая — общему; вода, которую вводили в некоторые смеси, применявшиеся раньше, повышает число фигур травления, но уменьшает их размер.

Тем, кто желает применять эти методы для изучения ориентировки, следует обратиться к статье Лакомба [5], а также к статье Таккера [6], особенно для определения кристалла по измерению углов на фигурах травления. Анодное травление также оказалось полезным для получения фигур травления на различных зернах [7].

Фигуры травления встречаются при естественных процессах коррозии гораздо чаще, чем это иногда предполагают. Они наблюдались на нижней стороне алюминиевой крыши, прокорродировавшей вследствие конденсации влаги. Причиной того, что прежде их не замечали, является природа жидкости, обычно применяемая для очистки прокорродировавшей поверхности (часто смесь азотной, соляной и плавиковой кислот). Эта смесь округляет грани и уничтожает структуру [8].

Травители, применяемые в металлографии, дают возможность отличать одно зерно от другого, так как при рассмотрении микрошлифа под микроскопом поверхность одного зерна будет казаться светлее, а другого — темнее, в зависимости от угла наклона граней, отражающих свет в тубус микроскопа. Поучительно рассматривать такой шлиф в косом освещении под микроскопом с вращающимся столиком, так как зерно, которое выглядит светлым при одном положении, становится темным, когда столик повернут, в то же время другое зерно, которое прежде было темным, может стать светлым.

Зернистая структура может быть выявлена также реагентом, который травит только границы зерен. Образующаяся при этом бороздка выглядит как темная линия или пара темных линий. Но линии, появляющиеся по границам, не всегда представляют собой бороздки; если одно зерно разъедается больше, чем другое, разница в уровне может образовать при некоторых условиях линию. Бывают также случаи, когда граница зерна разъедается меньше, чем его внутренняя часть, и выступает как ребро. Олово чистоты 99,99% или его сплав с 1% меди более устойчиво по отношению к растворам карбонатов по границам зерен, чем где-нибудь в другом месте [9].

Алюминий, содержащий следы железа, также имеет иногда ячеистую структуру вследствие рельефных границ зерна [10].

Простой, но остроумный метод выявления границ зерен железа в аустенитном состоянии (во многих сплавах устойчивом только при высокой температуре) разработан в Японии. Образец выдерживается на воздухе при высокой температуре короткое время, возможно в течение только нескольких секунд, и быстро погружается в буру, которая удаляет окалину, оставляя тонкие желобки вдоль границ зерен, где окисление происходило значительно быстрее, чем в другом месте [11].

При изучении сплавов металлографы применяют такие реагенты, от которых одни фазы темнеют или окрашиваются, а другие остаются неизменными. Этот метод распознавания фаз развивался эмпирически. Иногда, если реактив содержит соединения меди или серебра, окраска или потемнение зависит от отложения благородного металла; в сплавах, где одна фаза представляет твердый раствор углерода в металле, после удаления металла может остаться осадок, содержащий углерод. В сталях цементит темнеет от действия пикрата натрия, а участки, богатые фосфором, темнеют под влиянием аммиачного раствора хлористой меди; раствор азотной кислоты в метиловом спирте

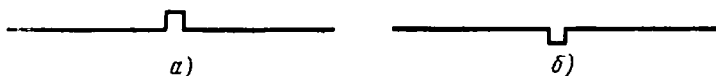
иногда применяется для выявления границ зерен. Научное изучение таких технических приемов в свете нашего нового понимания коррозии и пассивности может иметь большое значение и для металлографа, и для коррозиониста. Метод Еделяну, заключающийся в анодном травлении при определенном потенциале, при котором одни фазы травятся, а другие остаются неизменными, имеет много практических возможностей; подобный же принцип развит в Чехословакии Пражаком [12].

### ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

**Влияние дефектов на свойства металлов.** Если бы металлы состояли из совершенных кристаллов, их свойства сильно отличались бы от тех свойств металлов, какие мы знаем сейчас. Например, теоретические вычисления показали, что кристаллы, свободные от дефектов, должны обладать значительно большим пределом прочности, чем обычный металл. Недавно это нашло свое подтверждение в том, что «металлические усы» диаметром в  $1\text{ мк}$  получались с пределом прочности до  $630\text{ кг/мм}^2$ . Они должны быть монокристаллами, свободными от дефектов [13]. Металлические усы, полученные при нагреве алюминий-магниевого сплава в вакууме, описаны у П. Форсайт и др. [14]. О конференции, посвященной этому вопросу, см. [15].

Многие исследовательские работы, из которых мы почерпнули сведения о дефектной структуре, проводились на неметаллах. Часто бывает удобно обсуждать положение, когда кристаллы образуются из пара в результате конденсации на холодной поверхности и разрушаются, улетучиваясь при нагреве. Очень красивые маленькие кристаллы йода или летучего металла, например кадмия, могут быть получены конденсацией из паровой фазы.

**Винтовые дислокации.** Когда кристалл растет из слегка пересыщенного раствора, атомы легко отлагаются в незаполненных слоях, но когда слои



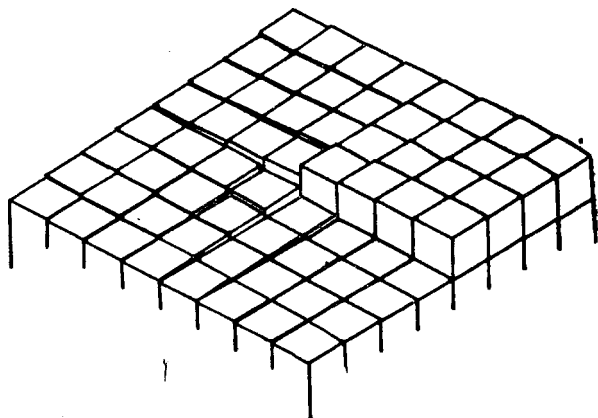
Фиг. 74. Неустойчивость:

*а*—первого атома, начинающего новую плоскость; *б*—одиночной полости.

заполнены, образование нового слоя затрудняется; положение первого присоединяемого атома весьма неустойчиво, так как он находится в контакте с массой только одной стороной (фиг. 74, *а*), он, вероятно, снова покидает поверхность, прежде чем соединиться с другими атомами. Только в условиях, очень далеких от равновесия (это бывает, когда кристаллы находятся в контакте с сильно пересыщенным раствором), дополнительные атомы, вероятно, вводятся так быстро, что образуют устойчивую группу. Наоборот, при растворении образование первой вакансии в заполненном слое из слегка пересыщенного раствора представляет неустойчивое положение (фиг. 74, *б*); она, вероятно, заполняется снова, прежде чем достаточное число соседних атомов сможет уйти, образовав полость постоянного размера. Разрушение заполненного слоя в совершенном кристалле будет развиваться только в исключительно пересыщенном растворе. Вычисления, основанные на таких доводах, показывают, что в условиях, близких к равновесию, начало нового слоя или удаление первого атома из существующего заполненного слоя будет редким событием, и что совершенный кристалл только тогда будет расти или уменьшаться с заметной скоростью, когда условия становятся далекими от равновесия. Все же в действительности и рост, и уменьшение идут с заметными скоростями в условиях, близких к равновесию. Кристалл йода находится в равновесии с паром йода при определенном давлении; если давление поднимается немного выше равновесного значения, то происходит отложение, и кристалл растет; если оно становится немного ниже этого значения —

происходит испарение, и кристалл уменьшается. Как же согласуются эти факты, установленные наблюдением, с теоретическими предсказаниями?

Ответ на этот вопрос, данный Франком, заключается в том, что на практике мы имеем дело не с совершенными кристаллами, а с кристаллами, содержащими винтовые дислокации, т. е. такое расположение атомов, когда они находятся не на абсолютно ровных плоскостях, но слабо наклоняются, образуя геликоид, как это указано на фиг. 75. Граница неполной плоскости имеет ступенчатый вид, т. е. содержит входящие углы. Такое расположение атомов связано с наличием ступеньки, представляющей конец неполного атомного слоя; в таком случае даже очень слабое отклонение от условий равновесия дает возможность свежим атомам «прилипнуть» во входящих углах, образованных ступенькой. Сколько бы атомов ни прибавлялось, мы никогда не заполним слой и никогда не разрушим ступеньки; они движутся вокруг оси, и мы продолжаем надстраивать бесконечную лестницу. Другими словами, предлагается механизм, позволяющий продолжать отложение на кристалле атомов неограниченно и легко в условиях, очень близких к равновесию, т. е. на кристалле, выдерживаемом в паре, давление которого только немного выше равновесного, или в растворе, только немного пересыщенном, или в расплаве, поддерживаемом только немного ниже точки плавления.



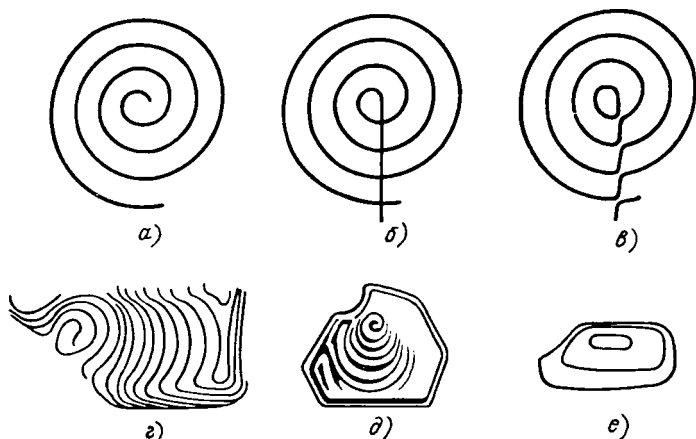
Фиг. 75. Выход винтовой дислокации на поверхность (Ф. Франк).

Может быть следовало ожидать, что ступенька будет вращаться вокруг оси во время роста, подобно спице колеса; но в положении, далеком от оси, потребовалось бы очень быстрое пополнение атомами при правильном энергетическом состоянии, так как линейная скорость роста повышалась бы с увеличением расстояния от оси. На практике «спица» будет отставать, и мы получим колесо фейерверка или спираль, у которой центральные части занимают немного более высокий уровень, чем прочие, и отложения происходят на углах, образованных различными ступеньками. В действительности ступенька сама будет иметь кривизну, и атомы откладываются преимущественно в изгибах. Такие вопросы рассматриваться здесь не могут. Для подробного знакомства см. работу Ф. С. Франка [16]. Сравни экспериментальные работы по росту и испарению кристаллов С. А. Китченера и Р. Стрикленда-Констебля [17].

Гулд [18] удачно описал это состояние как спираль с малым шагом (геликоид), растущая несимметрично и радиально, и в толщину; шаг может быть так же мал, как внутриатомное расстояние.

Когда концепция о винтовых дислокациях возникла впервые, считалось маловероятным, что они будут когда-либо наблюдаться непосредственно. Но в настоящее время можно рассматривать и фотографировать спирали с помощью обычного микроскопического оборудования. Эта возможность обязана до некоторой степени неожиданным обстоятельствам. Иногда высота ступеньки (т. е. вертикальное расстояние между ступеньками лестницы) бывает не эквивалентна межатомному расстоянию, но значительно больше его, и ступеньки видны без специальной обработки. Однако, даже если высота ступеньки равна только 2 Å (слишком малая для непосредственного наблю-

дения) очертание спирали в некоторых случаях становится ясно видимым вследствие того, что атомы ступеньки, как надо полагать, более реактивны, чем атомы ровной плоскости. Если присутствуют ничтожные следы тускнеющего металла, который пополняется очень медленно, то металл будет темнеть по спиральной линии и нигде больше. Кристаллы серебра, которые образовались при выдержке в парах, указывают на черную спиральную линию, вероятно, сернистого серебра (фиг. 76). Спираль можно сфотографировать при увеличении только в 3000 раз. Этот метод поучителен, так как он обеспечивает непосредственное наблюдение спирального механизма роста кристалла, а также более высокой реактивной способности атомов,



Фиг. 76. Спираль, образовавшаяся на серебре, выдержанном в парах пластисина:

*a* — идеальная форма, предсказанная теорией; движение дислокации может изменить ее до *b* и перестройка для удаления острых углов может дать *в*-форму. Реальные формы, наблюдавшиеся на практике (*г*, *д*, *е*), менее совершенны; замкнутые петли *е*, вероятно, могут быть получены движением двух дислокаций противоположных знаков (А. Форти и Ф. Франк).

расположенных по углам, по сравнению с теми атомами, которые находятся на ровных плоскостях. Заслуживают внимания фотографии А. Форти и Ф. Франка [19], см. также [20]. О росте спиралей в электролитической меди см. в работе [21].

Можно ожидать, что когда кристалл, показавший спиральный рост, выдержан в условиях, вызывающих коррозию, то удаление атомов будет постоянно идти по ступеньке, и вместо построения лестницы, как это наблюдается при росте кристалла, она будет разбираться. Сведения о металлах ограничены, но коррозия спиральных кристаллов карбида кремния много изучалась. Когда эти кристаллы помещены в расплавленную щелочь или буру, на них образуется глубокая полигональная ямка у оси спирали, а иногда неограниченные ямки в местах, расположенных вдоль оси спирали. Такое поведение определенно указывает, что атомы легче всего удаляются с тех мест, где они находятся в неправильных положениях по отношению к слоям атомов вокруг них, особенно у осевой линии спирали. Все же локализация разъедания в определенных местах по спирали требует объяснения. Одной возможностью является то, что защитная пленка окиси кремния присутствует на всей поверхности, и когда она разорвалась в каком-нибудь месте, то разъедание продолжится скорее здесь, чем где-нибудь еще. Другое объяснение это то, что для удаления атомов даже тех, что расположены в углах у ступеньки, необходима энергия активации; только исключительный атом, который случайно приобрел ненормальную энергию, может перейти из твердой фазы в жидкую; но если однажды он прошел через положение с высокой энергией, где он еще притягивается соседними атомами на твердой поверх-

ности, то конечным эффектом является падение энергии с местным образованием тепла, которое может сообщить энергию активации другим соседним атомам.

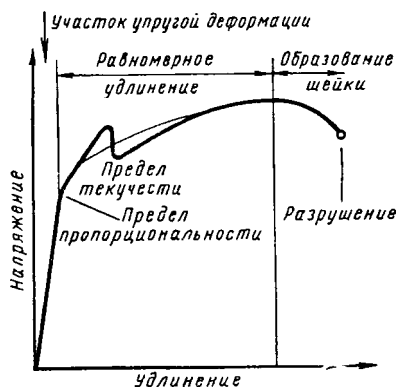
Эти два объяснения предложены в качестве альтернативы, но факты несомненны и описаны Ф. Хорном [22].

То, что удаление атомов с металла может следовать по механизму, который является совершенно обратным механизму отложения атомов, отмечено при наблюдении спиральных ямок, образующихся при удалении материала испарением [23].

**Поведение металлов под напряжением.** Прежде, чем перейти к понятию о линейных дислокациях, надо бегло обрисовать поведение металла под напряжением (фиг. 77). Когда металлический прут подвергнут небольшому растягивающему усилию, он испытывает упругое удлинение (внутриатомное расстояние увеличивается в направлении усилия приблизительно пропорционально напряжению)<sup>1</sup>, но возвращается к своим первоначальным размерам, когда приложенное усилие снято. Найдено, что при более высоких напряжениях остается небольшое остаточное удлинение. Напряжения, при которых оно составляет 0,1 и 0,2%, называются соответствующими пределами текучести и обозначаются через  $\sigma_{0,1}$  и  $\sigma_{0,2}$ . У большинства цветных металлов наблюдается постепенный переход из упругой области, когда металл после снятия напряжения возвращается к исходной длине, в пластическую область, в которой наблюдается остаточное удлинение. У некоторых материалов (включая сталь, термически обработанную с последующим старением) при определенном напряжении, называемом физическим пределом текучести, внезапно появляется неупругое удлинение<sup>2</sup>.

Так как при удлинении прут становится тоньше, то, следовательно, для постоянной нагрузки напряжение (усилие на единицу площади) при продолжающемся удлинении будет повышаться, но так как деформированный материал прочнее недеформированного (вследствие старения и упрочнения при обработке), то это возмещается.

Если же приложенная нагрузка достаточно увеличена, то из-за местного сужения сечения в какой-либо точке напряжение может превысить то значение, которое может выдержать металл, и в образце начнется образование



Фиг. 77. Удлинение под действием напряжений (схематично). Только некоторые материалы обнаруживают зуб на площадке текучести, прочие дают плавные кривые, как указано тонкой линией.

<sup>1</sup> Максимальное напряжение, при котором эта пропорциональность еще наблюдается, называется пределом пропорциональности.

<sup>2</sup> Предполагается, что физический предел текучести обусловлен присутствием атомов углерода или азота, которые могут занять промежуточные положения в решетке железа. В определенное время атомы углерода или азота стремятся диффундировать к дислокациям и снижают энергию, связанную с ними, сводя к минимуму непрерывность структуры, как предположил Коттрелл. В результате это закрепляет дислокацию, затрудняя передвижение в новую область, где нет загрязнений, несмотря на то что выполнена работа, обеспечивающая повышение энергии для перемещения. Но стоит дислокации передвинуться и этот процесс может легко продолжаться. Так как наличие углерода или азота упрочняет железо, то деформация может наступить при повышенном значении приложенного напряжения. Но как только это произошло, материал продолжает деформироваться при снижающемся напряжении [24]. На то, что водород также может обусловить начало текучести в условиях, когда действие углерода и азота в этом отношении было исключено, указывает Х. Роджерс [25]. Довольно странно, что водород устраняет физический предел текучести, обусловленный углеродом (см. также работу [26]). О скорости перемещения загрязнений к краевой дислокации см. работу [27].

шейки, а затем наступит разрыв. Процентное удлинение образца и процентное сужение площади поперечного сечения в месте излома обычно регистрируются после испытания на растяжение, так как они являются мерой вязкости. Напряжение, при котором произошел разрыв (предел прочности на растяжение), также регистрируется; это значение обычно получается делением максимального значения нагрузки перед изломом на первоначальную площадь, хотя можно делать поправку на сужение площади.

Установлено прямым наблюдением, что пластическая деформация металла при растяжении или сжатии вызывает скольжение слоев металла один относительно другого. Такое скольжение происходит вдоль кристаллических плоскостей, соответственно плотности упаковки атомов и наиболее легко осуществляется в тех зернах, где плоскость скольжения образует угол примерно в  $45^\circ$  с осью образца; при высоких значениях нагрузки другие плоскости, ориентированные менее благоприятно, будут также обеспечивать скольжение. Когда пруток состоит из одного кристалла, то скольжение вдоль плоскостей образует серию ступеней по сторонам кристалла на расстоянии около  $10^{-4}$  см, которые можно наблюдать под микроскопом. При таком скольжении образец становится длиннее, но тоньше. Подобные ступеньки могут быть видны на полированном сечении деформированного поликристаллического металла; на полированной поверхности появляются темные линии, по-разному направленные у различных зерен и явно указывающие направление скольжения. По-видимому, каждая линия скорее представляет собой много тонких пачек скольжения вдоль смежных плоскостей, а не одну.

В пределах внутренней части поликристаллического металла процесс простого скольжения заставляет каждое зерно принять ступенчатое очертание при условии, что его соседи уступают место для образующихся ступенек; но практически соседние зерна также образуют ступеньки и, за исключением случайного стечения обстоятельств, ступеньки, образованные смежными зернами, не будут входить одна в другую. Таким образом, при напряжении, достаточном, чтобы произвести скольжение в каждом изолированном зерне, обычный процесс скольжения становится невозможным, исключая может быть внутреннюю часть больших зерен, и должен быть введен какой-то другой метод деформации, требующий большую энергию. Вероятно это является одной из причин, почему поликристаллический металл крепче, чем монокристалл; прочность обычно повышается с уменьшением размера зерна. При использовании одного из методов деформации с переменной нагрузкой первоначальные зерна превращаются в обломки, которые поворачиваются в благоприятном направлении; таким путем материал приобретает предпочтительную ориентировку, так как некоторые кристаллические плоскости различных обломков стремятся ориентироваться параллельно направлению приложенной силы. Предпочтительная ориентировка особенно заметна на прокатанном металле, который показывает разные физические свойства (и различное коррозионное поведение), в зависимости от изменения направлений при испытании.

Ясно, что после разрушения первоначальной структуры скольжение становится сильно затрудненным, и что сопротивление случайным направлениям приложенных сил, которые свободно изменили бы форму в первоначальном материале, станет значительным; в этом заключается одна из возможных причин упрочнения обработкой, но и другие факторы способствуют этому явлению<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Например, ранние стадии деформации сообщают присутствующим первоначально в металле дислокациям способность «накопления» вблизи границ зерен, так что они становятся недоступными для дальнейшего скольжения. Свежие дислокации могут образоваться, но для этого требуется энергия. Таким образом, с увеличением деформации и производимая работа стремится увеличиться. Упрочнение вследствие обработки подробно обсуждалось на специальном собрании Королевского общества в 1957 г. [28].

Деформированный материал находится, естественно, в состоянии внутреннего напряжения, так как осколки зерен будут изменять внутриатомные расстояния в упругой области; конечно, в целом изделии, когда к нему не приложена внешняя сила, внутренние напряжения должны уравновесить друг друга (иначе изделие будет самопроизвольно менять свою форму, пока это равновесие не будет достигнуто). Однако из растягивающих и сжимающих сил — у поверхности может преобладать один вид усилий; так, в холодно-тянутой полосе наружные зоны обычно растянуты, а внутренние — сжаты (эти явления имеют большое значение в коррозии, отвечая за «сезонное растрескивание» латунных труб, патронных гильз и т. п., как указано в главе XVI).

Отжиг при низкой температуре может значительно снизить нежелательные внутренние напряжения, позволяя атомам возобновить их равновесные расстояния, не вполне теряя упрочнение, достигнутое обработкой. Отжиг при более высокой температуре (или может быть длительное время при более низкой температуре) может вызвать рекристаллизацию с образованием новых зерен, большего или меньшего размера, чем вначале, соответственно степени деформации и температуре; твердость, полученная при обработке давлением, теряется, но если условия выбраны так, что зерно измельчается, то изменение может быть практически очень ценным.

Делать обобщения по вопросу отжига опасно, но типичные состояния, через которые проходит деформированный металл при нагреве, могут быть следующими:

1) возврат — частичное возвращение к исходным физическим свойствам, которые изменились при деформации;

2) полигонизация — образование блоков (субзерен), с атомными рядами, наклоненными под очень малыми углами друг к другу; это сильно уменьшает энергию деформации, например, в металле, который был изогнут;

3) рекристаллизация — обязана миграции существующих промежуточных плоскостей, так что некоторые зерна захватывают своих соседей.

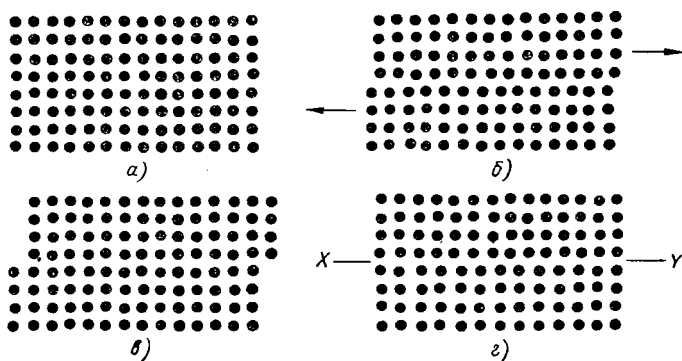
Полезное изложение существующих взглядов с дискуссией, касающейся разницы между полигонизацией и рекристаллизацией, предложено А. Куореллом и другими [29].

**Линейные дислокации.** Когда металл подвергается механическому усилию, он изменяет форму посредством скольжения внутри зерен; все слои атомов скользят один относительно другого. На фиг. 78, *а* металлический блок рассматривается как совершенный по структуре. Когда приложено усилие, одна часть блока тянется в одном направлении, а другая — в противоположном; после перехода через положение, указанное на фиг. 78, *б*, мы приходим к положению фиг. 78, *в*. Такое скольжение требует очень большого усилия в металле с совершенной кристаллической структурой. Когда атомы находятся на полпути (фиг. 78, *б*), система будет очень богата энергией, а так как каждый атом плоскости достигает этого положения, богатого энергией, одновременно, то напряжение, требуемое для скольжения, в совершенном металле должно быть огромным.

Но если металл имеет структурные дефекты (дислокации), то работа, необходимая для скольжения, сокращается; это легче всего объясняется в случае дефекта, называемого линейной дислокацией, показанной на фиг. 78, *г*. Здесь число атомов в ряду ниже  $XU$  на единицу меньше, чем в ряду выше  $XU$ ; разрыв между атомами доводится до минимума при постепенном переходе в указанные положения; атомы в других плоскостях, параллельных плоскости бумаги, распределяются подобным же образом, так что «линия» передвигается под прямыми углами к плоскости бумаги. Если теперь приложить такое усилие, которым верхняя группа тянулась бы вправо, а нижняя — налево, то очевидно, что в какой-то один из моментов скольжения только немногие атомы находятся в состоянии, богатом энергией. Так что

приращение энергии, полученное в какой-то стадии сдвига, становится малым, и усилие, требуемое для его образования, делается тоже малым. Линейная дислокация передвигается при продолжении скольжения<sup>1</sup>.

Присутствие дислокаций несомненно уменьшает прочность металла, допуская деформацию при значительно более низком напряжении, чем это следовало бы для совершенного материала; но описанная структура обуславливает также и то, что когда одна часть скользит относительно другой, обе части остаются связанными. За исключением части плоскостей скольжения, близких к дислокации, атомы обеих сторон расположены почти совершенно непрерывно, и обе части продолжают образовывать одно целое. Другими словами металлы, подвергнутые напряжениям, будут деформироваться без растрескивания — качество особенно ценное в металлах. Некоторые считают это ценное свойство доказанным; например, когда при усталости они



Фиг. 78. Деформация совершенного кристалла (а) требует значительной затраты энергии, потому что структура должна перейти через промежуточное состояние, с высокой энергией (б) прежде, чем достигнуть (в). Если кристалл несовершенен (содержит дислокацию), то это состояние с высокой энергией, на расстоянии полпути достигается в разные моменты времени различными группами атомов, и работы требуется значительно меньше; дислокация движется по мере того, как верхняя половина скользит относительно нижней половины.

допускают, что скольжение происходит поочередно в противоположных направлениях, они уверены, что обе части продолжают представлять собой одно целое; если же после нескольких миллионов циклов надежды не сбываются и вместо скольжения без разрушения появляются трещины, они чувствуют себя огорченными и создают сложные теории, чтобы объяснить неудачу. По мнению автора, наиболее удивительным в отношении усталостных изломов является то, что они не образуются быстрее и чаще. Обычная и коррозионная усталости обсуждаются в главе XVII.

Поскольку расстояние между атомами вблизи дислокации необычное, вероятно, что атомы примеси, отличающиеся по размеру от атомов основного металла, будут стремиться разместиться около или вокруг таких мест или таким путем, чтобы свести к минимуму прерывность в структуре. Если теперь приложено напряжение, то скольжение возможно только при том условии, если дислокацию отделить от ее «атмосферы» посторонних атомов, что требует дополнительной работы; таким образом, второе вещество в твердом растворе часто укрепляет и упрочняет металл. Иногда говорят, что атомы «укреп-

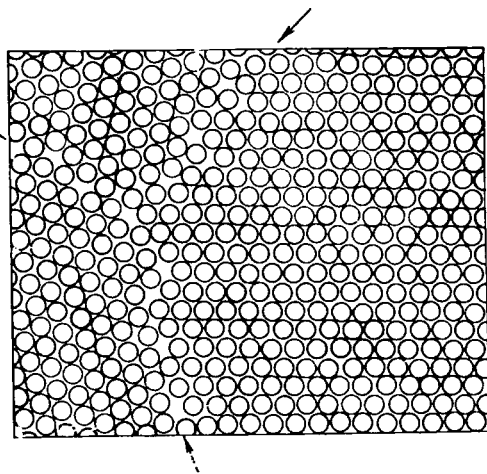
<sup>1</sup> Таким образом, можно объяснить сказанное на стр. 798 о дислокации, действующей как источник или как поглотитель вакансий, — вопрос до некоторой степени важный в связи с окислением, где вакансии могут зародиться у основания окисной пленки. Вакансия, диффундируя к дислокации (фиг. 78, з), не будет изменять структуру, за исключением того, что положение первой плоскости, лишенной одного атома, будет сдвинуто на одну единицу, сдвиг на одну единицу в другом направлении образует одну вакансию в плоскости бумаги и, по-видимому, также в других плоскостях.



ляют» дислокацию. Это представление о посторонних атомах, собирающихся в виде «атмосферы» вокруг дислокаций, исключительно важно в коррозионной науке. Оно обязано преимущественно Коттреллу. Более подробные сведения можно найти в его книге [24].

Существование дислокаций недавно было подтверждено Хиршом прекрасными электронно-микроскопическими движущимися изображениями, которые показывают отдельные дислокации, скользящие вдоль плотно упакованных плоскостей. Ментер сделал фотографии с изображением расположения атомов вокруг линейных и винтовых дислокаций [31].

**Дислокации по границам зерен.** Так как у границы зерна ряды атомов меняют направление, то мы должны ожидать, что здесь существуют дырки, слишком маленькие, чтобы вместить атом (если присутствует только один тип атома). Характер расположения, вероятно, получающийся на границах зерен, показан на модели из мыльных пузырей, предложенной Браггом и Найем, где ряды различно ориентированных пузырей представляют разные зерна, а на границах, где они встречаются, неизбежно образуются щели (фиг. 79). Неудивительно, что диффузия по границам может идти при температурах, которые слишком низки для диффузии, через решетку, образующую тело зерна. Межкристаллитное проникновение кислорода и серы, обсуждавшееся в гл. III, становится понятным.



Фиг. 79. Модель из мыльных пузырей с границами зерен, обозначенными стрелками (Л. Брагг и Най, Proc. roy. Soc. (A), 1947, 190, 474).

Вероятно следует ожидать, что границы зерен будут слабыми поверхностями, но при относительно низких температурах, когда деформация происходит благодаря скольжению слоев внутри зерен, это не имеет места. При очень высоких температурах разрывать зерна легче, чем вызывать скольжение внутри каждого из них. Много лет назад Джеффрис предложил термин *эквикогезивная температура* для такой температуры, при которой прочность зерен и их границ становится одинаковой; выше этой температуры излом при разрыве образца растяжением — межкристаллический, ниже этой температуры он проходит через зерна [31]. Но теперь известно, что большое значение имеет скорость растяжения. Медленное растяжение металлов, испытываемых при достаточно высоких температурах, называемое ползучестью, частично связано со скольжением слоев внутри зерен один относительно другого и частично со скольжением зерен один по другому по границам; недавняя работа [32] показала почти постоянную пропорциональность между двумя типами движения.

На границах субзерен, где угол между атомными рядами на каждой стороне очень мал, дырки могут быть разделены достаточно большими промежутками, и тогда расстояние между ними вычисляется тригонометрически. Значение этого вскоре будет показано.

## ВВЕДЕНИЕ ВТОРОГО МЕТАЛЛА

**Структура сплавов.** Когда легирующий компонент введен в ограниченном количестве, то образуется твердый раствор, и оба вида атомов занимают места в общей решетке. В некоторых случаях возможна полная взаимная

растворимость при всех составах. Но в большинстве систем сплавов появляется вторая фаза, когда содержание второго компонента превышает определенное значение. В системе золото — магний сплавы с содержанием магния не свыше 18% атомных в равновесном состоянии содержат одну фазу (твердый раствор магния в золоте); при большем содержании магния появляется вторая фаза, приписываемая таким соединениям, как  $\text{AuMg}$ ,  $\text{AuMg}_2$  и т. д. с избытком того или другого компонента в твердом растворе; в этом случае на кривой температура плавления — состав имеются максимумы в точках, соответствующих «чистому»  $\text{AuMg}$ ,  $\text{AuMg}_2$  и т. д.

В некоторых случаях соединение, на основе которого образуются, как предполагается, различные твердые растворы, может в «чистом» состоянии быть «метастабильным» и тогда максимума не появляется. Это бывает, вероятно, в том случае, когда точка плавления одного металла значительно выше, чем другого, как в системе медь — цинк. Здесь при равновесии латуни с содержанием цинка до 35% состоят из одной фазы ( $\alpha$ ), но при большем содержании цинка появляется вторая фаза ( $\beta$ ). Структура зависит от термической и механической обработки, но если она состоит из зерен  $\alpha$ -латуни, разделенных сеткой  $\beta$ -латуни, то сопротивление коррозии будет, вероятно, слабое.  $\beta$ -фаза содержит цинка больше и является анодом по отношению к  $\alpha$ -фазе; высокое соотношение катодной и анодной фаз может легко причинить интенсивное разъедание по сетке  $\beta$ -латуни (см. стр. 432).

Ниже 35% цинка имеется только одна  $\alpha$ -фаза, если длительным отжигом достигнуто равновесие; но в литом сплаве по границам зерен может залегать немного  $\beta$ -фазы при содержании цинка значительно ниже 35%.

Даже при совсем низком содержании цинка, когда  $\beta$ -фаза отсутствует, центральные участки зерен, представляя части дендритов, которые затвердевали первыми, могут содержать меди больше, чем наружные порции, которые кристаллизовались последними и, естественно, содержат больше цинка (относительно легкоплавкая составляющая). Вероятно, это постепенное изменение состава внутри зерен не часто является серьезным источником коррозии. В некоторых случаях однородность состава по всему телу зерен может быть достигнута отжигом.

**Примеси по границам зерен.** Атомы постороннего элемента одинаково стремятся собраться как у линейной дислокации вдоль плоскостей скольжения, так и в дырках, находящихся по границам зерен или около них; маленькие атомы могут поместиться в дырках, заполняя их; большие атомы, занимая места вблизи дырок, будут уменьшать искажение структуры и сводить к минимуму энергию деформации.

В случаях, когда состав вдоль границ зерен отличается от состава внутренней части зерна (будет ли это из-за отдельной фазы, образующей межкуристаллитную сетку или из-за посторонних атомов, скопившихся вокруг дислокаций), возникновение межкуристаллитной коррозии не должно вызывать удивления. Это явление подробно обсуждается в главе XVI, хотя несколько примеров приводятся в настоящей главе. Разъединение границы зерна может произойти, если сетка является анодом по отношению к основной части зерна или если межкуристаллитное вещество ускоряет катодную реакцию, т. е. выделение водорода.

Отжиг не мешает следам малой добавки размещаться у дислокаций или вдоль границ зерен или внутри зерен даже в очень чистом металле. Пожалуй он благоприятствует такому размещению, которое может вызвать появление микроскопических раковин на шлифе, обработанном реактивом, способным к селективному разъеданию. Этот метод применялся некоторыми физиками для определения местоположений дислокаций. Мнения расходились, могут ли одни дислокации быть причиной этих микрораковин, или же необходимым

условием являются примеси, собравшиеся у дислокаций. Может быть следует представить факты и предложить возможное объяснение.

**Явление на границе зерна.** Разница в коррозионном поведении между границей зерна и внутренней частью его зависит и от физических, и от химических факторов. Поскольку в отдельных зернах атомы размещены в слоях, различно ориентированных, то вероятно, что атом на границе держится менее прочно, чем атом внутри зерна; ибо если он помещен в точку, которая представит его точное положение, как продолжение атомного ряда в одном зерне, то он не будет в точном положении по отношению к своим соседям в другом зерне. Неудивительно, что даже в чистых металлах атомы значительно легче перемещались с границ зерен, чем с внутренних частей зерен, но, вероятно, это справедливо только для атомов, расположенных очень близко к границе зерна. С другой стороны, если в металле присутствуют следы второй составляющей, она часто стремится собраться около или вблизи границ зерен; и в зоне значительной ширины около границ электрохимические свойства могут отличаться от свойств внутренней части зерен. Электрохимическое различие лучше выявляется, если количество примеси очень мало и как раз достаточно, чтобы пограничные зоны поглотили всю примесь, оставив внутренние части зерен незагрязненными. Если границы зерен анодны по отношению к внутренним частям, то они могут подвергаться преимущественному воздействию; если они катодны, то могут стать рельефными после выдержки в агрессивной жидкости; примеры каждого из этих явлений даны на стр. 339.

Казалось бы, что в большинстве случаев присутствие в сплаве малой добавки приводит к преимущественному разъеданию границ зерен. Исследования в Теддингтоне цинка в хлористом калии показали, что в случае цинка исключительной чистоты внутри зерен образовывались шестигранные или гексагональные фигуры. На цинке меньшей чистоты такие геометрические фигуры обычно отсутствовали, но разъединение происходило по границам зерен [33].

Вероятность воздействия на границы зерен, особенно в растворах кислот, зависит как от кристаллографических факторов, так и от чистоты металла. Лакомб и Яннаки показали, что в результате действия 10%-ной соляной кислоты на очень чистый алюминий коррозии подвергаются те границы соседних зерен, между направлениями которых имеется большая разница. Вопрос сложный, и будет ли разъедаться отдельная граница или нет — зависит от угла наклона плоскости границы по отношению к рядам плотно упакованных атомов, а также от относительной ориентировки этих рядов в двух кристаллах; таким образом, иногда одна часть границы пострадает, в то время как другая часть той же границы останется незатронутой; на одном образце прямая часть границы, разделяющая два двойниковых кристалла, оставалась неизменной, а искривленная часть разъедалась; так как атомные ряды в двойниковых находятся в положениях зеркального отражения, то разрыв структуры, благоприятный для разъедания при прямой границе, будет отсутствовать [34].

Эрдманн-Есницер исследовал, каким образом разница в ориентировке между двумя соседними зернами влияет на межкристаллитную коррозию в сплаве алюминия с 7% магния, приготовленного из чистейших материалов; он произвел множество экспериментов, чтобы избежать влияния разброса результатов. Вплоть до угловой разницы в  $4^\circ$  практического воздействия не происходит; затем оно внезапно повышается и становится почти независимым от угловой разницы между  $15^\circ$  и  $20^\circ$ , после чего наблюдается дальнейшее медленное усиление воздействия [35].

Так как алюминий, использованный в работе Лакомба, был исключительно чистым, то его опыты одновременно подтверждали, что воздействие определялось только кристаллографическими факторами, а не примесями.

Но Томас и Чалмерс, применив сплав свинца с 5% висмута, к которому была добавлена только одна часть к  $10^{10}$  частям полония, показали, что полоний сегрегирует по границам зерен в степени, которая зависит от разницы в ориентировке зерен, будучи в четыре раза больше, когда угловая разница была  $25^\circ$ , чем когда она была ниже  $15^\circ$ ; это позволяет объяснить результаты Лакомба иным образом.

Мецгер и Интрейтер исследовали поведение алюминия различной чистоты в соляной кислоте и пришли к заключению, что железо имеет тенденцию ликвидировать по границам зерен и влияет на их разъедание; они нашли также, что кислота с следами меди воздействует на границы зерен, а чистая кислота — нет. Таким образом, в то время, как работа Лакомба показала, что воздействие происходит только при большом угле наклона границ, они получили глубокое и селективное разъедание на границах между субзернами (где разница в ориентировке очень мала), применяя 7%-ную соляную кислоту, содержащую 0,5 мг/л хлористой меди; разъедание было так глубоко и селективно, что через несколько дней целые субзерна разрушались и выпадали. Если меди в кислоте не было, то для получения сравнимых скоростей воздействия было необходимо повысить концентрацию до 20%.

Перримен также исследовал алюминий с различным содержанием железа. Его результаты, более подробная ссылка на которые имеется на стр. 605, показывают, что на образцах, охлажденных в печи, разъедание границ зерна сначала повышается по мере увеличения содержания железа, а затем падает. Он расходится во мнении с Мецгером и Интрейтером больше в отношении объяснения, чем в результатах эксперимента. Он считает, что при очень низких содержаниях железа, оно концентрируется только по границам зерен, вызывая, таким образом, снижение перенапряжения водорода в этих местах, что обуславливало быстрое разъедание границы и местное выделение водорода в трещинах, которые наблюдаются. При более высоких содержаниях железа, оно появится и в зернах; перенапряжение будет одинаково всюду, способствуя более однородному разъеданию.

Очень низкая концентрация благородного металла (в твердой или в жидкой фазе), вызывающая разрушение по границам зерен, не является действительно неожиданной. Чтобы насытить границы зерен до такой степени, которая сведет к минимуму энергию деформации, потребуется только очень небольшое количество благородного компонента; вторая фаза не необходима, чтобы объяснить результаты. Если благородная примесь находится в металле в твердом растворе, то она будет переходить в кислоту в начале коррозии и затем станет снова выделяться; при большой концентрации она выделится по всей поверхности, но если присутствуют только следы, то концентрация в кислоте будет очень мала; зародыши благородного элемента, вероятно, возникнут только в местах неплотной упаковочной структуры, таких, как границы зерен; там будет выделяться самостоятельная фаза, объясняя местное выделение водорода и интенсивность коррозии. Такое же объяснение кажется подходящим, если благородный металл введен в виде следов солей, намеренно добавленных в кислоту.

К этому объяснению склоняется и автор. Читатели должны сравнить факты и толкования, предложенные различными исследователями, и составить свое собственное мнение. Ссылки на статьи Лакомба даны на стр. 349. Другие статьи см. [36].

**Расстояния между дислокациями.** Очень интересные результаты получены на германии, где часто разъедание вдоль границ зерен образует не непрерывную борозду, а ряд тонких впадинок, разделенных равными промежутками. Если граница отделяет два зерна со слоями (атомов), расположенными под углами, мало отличающимися один от другого, то по геометрическим соображениям можно предсказать, что впадины должны распределиться

через определенные интервалы вдоль границ зерен. Это может быть продемонстрировано с помощью модели из мыльных пузырей подобно тому, как это изображено на фиг. 79, стр. 347, где плотно упакованные атомы представлены в виде пузырьков воздуха одинакового размера, плавающие по поверхности жидкости. Поверхности, где ряды пузырьков имеют различные наклоны, представляют разные зерна, и линии, разделяющие поверхности, представляют границу зерен. Неизбежно, что вдоль границы должны находиться пустоты, которые по своим размерам малы, и для вмещения в них дополнительного пузырька такого же размера требуется небольшое их расширение. Непрерывность в таких местах будет увеличена при введении пузырька другого размера (представляющий атом примеси), тогда как его присутствие где-нибудь в другом месте будет увеличивать искажение структуры. Модель пузырей представляет положение в одной плоскости, но в трехмерном металле мы будем иметь такие же пустоты в других плоскостях, параллельных плоскости модели, так что там существуют линии пустот или линии дислокаций.

Если угловая разница между атомными слоями в двух соседних зернах известна, то можно вычислить теоретическое расстояние между дислокациями. Фогель нашел, что на германии, протравленном в смеси азотной, фтористоводородной и уксусной кислот с небольшим количеством брома, расстояние между ямками травления хорошо согласуется с вычисленным расстоянием между дислокациями. Эта работа, оставляющая глубокое впечатление, несомненно говорит о том, что ямки травления в этом случае образуются в местах дислокаций, хотя остается неопределенным, является ли ответственной за коррозионные язвы дислокация сама по себе или же наличие посторонних атомов (может быть железа), ассоциированных с дислокацией. Каким бы оно ни было, явление достойно изучения как способ доказательства влияния кристаллографических факторов на коррозию [38].

Хотя в этих условиях ямки травления, кажется, отмечают места дислокаций по границам зерен, но при всех обстоятельствах невозможно подсчитать число дислокаций простым подсчетом ямок травления. Если этот метод был правильным, то найденное число раковин не будет зависеть от травителя, тогда как их число меняется в зависимости от примененного реактива, по крайней мере в случае ямок травления внутри зерен; например, число их увеличивается с объемом воды в смеси кислот, как показано Лакомбом и Божаром (стр. 338). Ясно, что разнообразные подсчеты не могут правильно оценивать все имеющиеся дислокации.

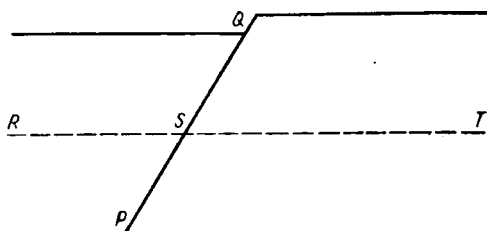
Вывод о том, что на пластически деформированном цирконии коррозионные язвы при травлении обязаны не непосредственно дислокации, а преимущественной сегрегации примесей на этом дефекте, кроме Коттрела, сделан Биллигом. В случае алюминия совершенно определено, что раковинки, находящиеся во внутренних участках зерен, являются следствием ассоциации дислокаций с примесью железа; это опубликовано в прекрасной работе Уойона и Лакомба, которая показывает, что число фигур травления снижается с уменьшением содержания железа в металле; если в результате термической обработки примесь выделяется как самостоятельная фаза, то фигур травления не образуется. При исследовании алюминия высшей чистоты, полученного зонной плавкой, Лакомб теперь применяет реактивы, содержащие несколько *мг/л* меди или другой примеси, для возбуждения ассоциации дислокаций и примесей, которые труднее показать иначе.

Вопрос сложный и читатель должен изучать факты и существующие точки зрения по литературным источникам [38].

Наблюдения на неметаллических кристаллах, кажется, подтверждают мнение, что примеси только в некоторых случаях необходимы для образования коррозионных язв; фтористый литий в зависимости от применяемого травителя ведет себя различно; некоторые реагенты воздействуют на все типы

дислокаций, в то время как другие — разъедают только те, которые предварительно абсорбировали примеси во время отжига [39].

**Появление коррозионных язв в местах выхода плоскостей скольжения на поверхность.** Ряды питтингов могут появляться не только вдоль границ зерен, но также вдоль небольших ступеней, образуемых на первоначальной гладкой поверхности в результате деформации. Форсайт подвергал электрополированную поверхность чистого алюминия небольшой деформации, которая вызывала скольжение вдоль одной плоскости  $PQ$ , образуя у  $Q$  (фиг. 80) маленький уступ; очень короткое погружение в смесь кислот соляной, азотной и плавиковой вызвало образование линии раковин вдоль линии уступа. Когда же поверхность с помощью электрополировки была сделана снова гладкой и выдержана в кислоте, то коррозионные язвы не наблюдались у  $S$ , где плоскость скольжения перерезала новую поверхность  $RT$ . Это значит, что в исследуемом случае особое воздействие было следствием большей легкости удаления атомов со стороны уступа (как объяснено на стр. 342), чем с плоской поверхности; оно не было обязано беспорядку вдоль плоскости скольжения. Читатели могут сравнить взгляды Форсайта и Амелинка, которые произвели до некоторой степени одинаковые наблюдения, но объяснили их по-разному [40].



Фиг. 80. Схема, показывающая, что питтинг связан с уступом, образованным благодаря скольжению, а не с дислокациями, лежащими вдоль плоскостей скольжения (Ф. П. Форсайт).

хлористого натрия алюминия 99,8% чистоты вызывает образование туннелей, что было показано Бургером, Таллом и Гаррисом с помощью электронного микроскопа. Травление вызывает появление туннелей диаметром, изменяющимся от 0,07 до 1,2 м, которые идут прямо в металл и внезапно поворачивают под прямыми углами. Все туннели следуют трем взаимно-перпендикулярным направлениям, по-видимому, связанным с кубической структурой кристалла. Для таких явлений еще нет определенного объяснения, но возможно, что они обусловлены атомами примесей, которые стремятся ассоциироваться с линейными дислокациями [41].

## ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ С НАПРАВЛЕНИЕМ КРИСТАЛЛА

**Образование кристаллических граней на сферах.** Была проведена исключительно поучительная работа по росту или растворению монокристаллов шарообразной формы. Прежде чем говорить о металлах, следует описать раннюю работу Наккена по кристаллизации органического соединения — салола. Наккен растил свой кристалл на медной полусфере  $C$  (фиг. 81, а), погруженной в жидкий салол  $L$ , который выдерживался точно при температуре плавления. Полусфера присоединялась к медному прутку  $R$ , который охлаждался струей холодной воды; регулируя температуру охлаждающей воды, тепло от  $C$  можно было отводить с желаемой скоростью, и салол откладывался на  $C$  со скоростью, определяемой удалением теплоты кристаллизации. Если кристалл салола рос очень медленно, то его форма (фиг. 81, б) была почти полусферической (точно она была эллипсоидальной). Если же скорость кристаллизации слегка повышалась, то появлялась ровная грань. Это означало, что в одном направлении скорость распределения атомов была иной, чем в других направлениях, и, следовательно, в этом направлении рост шел медленнее, кристалл оставался скругленным в некоторых частях, но становился плоским — в других (фиг. 81, в). При дальнейшем

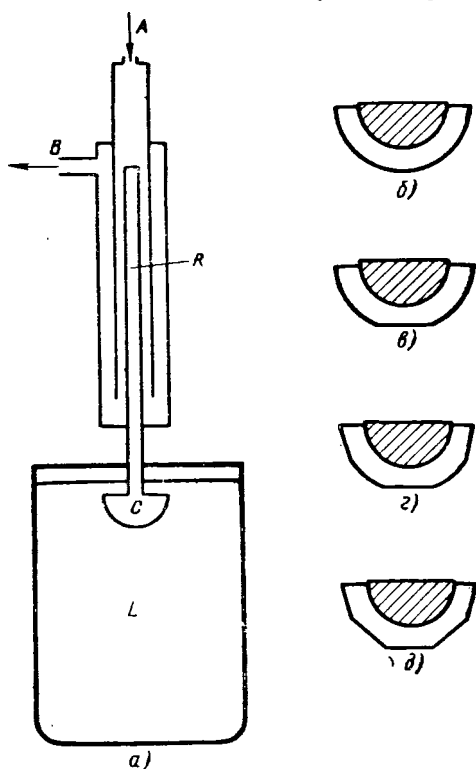
повышении скорости отвода тепла образовались дополнительные плоские грани (фиг. 81, з), и при самой высокой скорости кристалл был совершенно ограничен равными плоскостями (фиг. 81, д) [42].

Работа Гуотми по растворению медных шаров является противоположной опыту Наккена. Медный монокристалл был выточен в форме шара и подвергнут анодному травлению в фосфорной кислоте, катодом служила сфера большего размера, помещенная концентрически вокруг него. Ясно, что если бы скорость коррозии управлялась не кристаллографическим фактором, а каким-то другим, то анод оставался бы сферой, становясь постепенно меньше. В действительности же контроль оказался кристаллографическим и появились кристаллические грани. Найдено, что скорость коррозии в направлении, перпендикулярном к плоскости куба, составляла только 70% скорости коррозии в направлении, перпендикулярном к плоскости октаэдра. В другом исследовании сферический монокристалл меди был подвешен в кислой сернокислой меди с доступом воздуха; в направлении, перпендикулярном к плоскостям куба, разведения не было, но перпендикулярно к плоскости октаэдра наблюдалось быстрое разведение. Когда воздействие было ускорено посредством анодного растворения сферы от внешнего источника тока, сфера превратилась приблизительно в октаэдр [43].

**Влияние реагента на кристаллическую плоскость, образовавшуюся при травлении.** Было упомянуто, что образование фигур травления зависит от использованного реагента. Алюминий дает язвы, ограниченные плоскостями куба в водных или спиртовых растворах соляной кислоты, и язвы, ограниченные плоскостями октаэдра, в сухом хлористом водороде. Цинк, который кристаллизуется в гексагональной системе, обнаруживает при травлении язвы; они ограничены наклонными сторонами, представляющими плоскости пирамиды, когда травителем является гидроокись натрия, и плоскостями призмы, когда травление ведется в соляной кислоте [44].

Несомненно, что образование разных плоскостей связано с тем, что скорость коррозии изменяется с направлением различным образом в зависимости от реагента. Это было показано работой Глаунера на кристаллах меди, обработанной в 0,3 н. кислоте в присутствии 0,1 н. перекиси водорода; в соляной или уксусной кислоте быстрее получались плоскости октаэдра, чем куба, но медленнее, чем в пропионовой кислоте [45].

Почему один реагент действует сильнее в одном направлении, а второй сильнее в другом направлении, не может быть установлено с уверенностью. По-видимому, анодная реакция (переход меди в ионное состояние), а также катодная реакция (восстановление перекиси водорода) являются одними и теми же во всех кислотах. Если ионы пропионовой кислоты или ее молекулы



Фиг. 81. Рост кристалла салаола с образованием искривленных или плоских поверхностей, соответственно скорости отвода тепла (Р. Наккен).

адсорбируются на плоскостях октаэдра лучше, чем на плоскостях куба, где межатомное расстояние должно быть различным, и если такая адсорбция препятствует одной или другой электродной реакции, то поведение пропионовой кислоты можно объяснить; но это является предположением.

Представляет интерес сообщение Энгеля о влиянии ориентировки кристаллов на коррозию железа в кислотах. При анодном травлении при низких плотностях тока скорость не зависит от ориентировки кристалла, в то время как при высокой плотности тока кислота быстрее действует на плоскости октаэдра, чем на плоскости куба. Вероятно, удаление железа происходит в две стадии: 1) удаление атомов с углов и выступов в направлении плоской части грани и 2) их переход оттуда в жидкость. При низкой плотности тока вторая ступень является замедленной и контролирует скорость растворения так, что ориентировка кристалла не оказывает влияния; при высоких электрических полях, необходимых для создания высокой плотности тока, переход наружу происходит быстро, и первая стадия становится контролирующей; в этом случае кристаллическая структура приобретает большое значение. При простом погружении железа в азотную кислоту, когда возникают высокие плотности тока на локальных элементах, различно ориентированные кристаллы действуют как аноды и катоды и особое воздействие получается на границах зерен [46].

Изменение скорости коррозии с направлением кристалла не ограничивается случаями, когда продукт коррозии растворим, но встречается даже при образовании твердой пленки. На разрезе поликристаллического металла, нагретого в воздухе или кислороде, на каждом зерне появляется различная окраска, как было упомянуто на стр. 50, что указывает на то, что толщина образовавшейся окисной пленки изменяется от зерна к зерну.

### КОРРОЗИЯ ДЕФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

**Отсутствие пленки.** Некоторые исследователи наблюдали, что деформация металла в основном понижает его стойкость в разбавленной кислоте. Это зависит от ряда причин. Беспорядок в атомной структуре, вероятно, облегчает отделение атома от металлической фазы и его переход в электролит; энергия, необходимая для отделения, несомненно, меньше, чем в случае атома, занимающего устойчивое положение относительно своего соседа. Но многие механические операции, как например, прокатка, разрушают первоначальные зерна, а обломки поворачиваются, пока некоторые кристаллические направления не окажутся параллельными направлению прокатки (стр. 621), тогда структура станет преимущественно ориентированной, и так как некоторые кристаллические плоскости могут преобладать на поверхности прокатанного металла, то возможно, что ими будут плоскости, подверженные быстрому разъеданию. В случае стали также имеется возможность, что деформирование обусловит поверхностную сегрегацию, например сульфидов, который ускоряет разъедание; это явление найдено на железе, деформированном кручением. Оно отличается от других упомянутых явлений тем, что отжиг не восстанавливает первоначального сопротивления [47].

Увеличение скорости воздействия разбавленной серной кислоты на железо после деформации было показано опытами на холоднотянутой проволоке, а также на железе, деформированном растяжением, и на железе, деформированном кручением. Эндо нашел, что увеличение скорости коррозии при растяжении или кручении низкоуглеродистой стали невелико, но растет с повышением содержания углерода. Подробности можно найти в следующих статьях [48]. В результате исследований найдены несомненные исключения, которые не укладываются в общую схему.

Например, в то время как коррозия стали и алюминия в разбавленной кислоте увеличивается при холодной обработке и в целом уменьшается



при отжиге, для чистого олова имеется обратное соотношение, а именно, после прокатки соляная кислота действует слабее. Вероятно, это является следствием того, что олово после значительной деформации рекристаллизуется при обычной температуре, для других же металлов для этого требуется нагрев. Таким образом, прокатанное олово легко может иметь более совершенную кристаллическую структуру, чем литое [49].

Френд, который нашел, что деформирование повышает скорость воздействия разбавленной серной кислоты, позже установил, что оно не оказывает заметного влияния на коррозию в спокойной морской воде. Но в такой жидкости скорость коррозии контролируется в сущности скоростью поступления кислорода, который, вероятно, проходит к металлической поверхности через слой продуктов коррозии; если скорость коррозии недеформированного железа зависит от притока кислорода, то к деформированному железу кислород будет подводиться не быстрее, поэтому оно будет корродировать с той же скоростью [50].

Мюллер и Буххольц сравнивали коррозию образцов стали: а) недеформированного, б) деформированного до 90% предела текучести, в) вытянутого достаточно удлинения в 5%; образцы, очевидно, выдерживались под напряжением в период испытаний, которые продолжались 3, 6 и 9 месяцев. Испытания в проточной воде (где подача кислорода была, вероятно, достаточной, чтобы не отставать от увеличивающейся скорости коррозии напряженного железа) показали, что в условиях «в» воздействие больше, чем при условии «а»; противоположное явление иногда наблюдалось на стали, выдержанной в атмосфере, где напряжение могло вызвать наиболее легкое отслаивание ржавчины, так что ненапряженное железо оставалось покрытым влажной ржавчиной, несмотря на то, что напряженное железо было сухим [51]. Очень интересные результаты получаются при воздействии кислого раствора хлорной меди (реактив Фри) на железо, подвергнутое местной деформации и нагретое при 200° С. Дживонсом рекомендуются два рецепта: один, предназначенный для макротравления, содержит хлорную медь и соляную кислоту в воде; другой, предназначенный для микротравления, содержит, кроме того, спирт. Некоторые изменения в материале могут быть видны без травления. Так называемые линии Хартмана или Людерса, которые появляются под углом приблизительно 50° к направлению деформации и являются в действительности «клиньями» напряженного материала, часто бывают видимы без особой химической обработки. Они лучше видны на железе, покрытом окалиной, потому что окалина имеет тенденцию скалываться вдоль серии почти параллельных, но отдельных зерен, которые подверглись сосредоточенной деформации; область, лежащая между ними, относительно недеформирована. При выдержке на воздухе ржавление вдоль этих линий выявляет их еще лучше. В отсутствие окалины или ржавчины линии могут появиться при нагреве в течение получаса при 200° С, с последующей шлифовкой, полировкой и травлением реактивом Фри. Отпечатки пересекающихся напряженных зон, появлявшихся вокруг мест, где металл был надавлен, или в других областях местной деформации, были подробно изучены Тернером и Дживонсом [52].

Реактив Фри часто применяется полицией для опознания краденого имущества путем выявления цифр, которые были счищены вором с помощью напильника; деформация, оставшаяся в металле под отметкой штемпеля, достаточна, чтобы под действием реактива номера снова появились бы.

Фигуры травления, которые выявляются на поликристаллических агрегатах реактивом Фри, кажется, не имеют большого отношения к кристаллографическим направлениям, но в некоторых случаях фигуры, выявленные травлением на деформированном материале, тесно связаны с определенными кристаллографическими плоскостями. На плоскостях ромбо-додокаэдра монокристаллов железа, подвергнутых сжатию, травлением выявляются линии, параллельные главной плоскости скольжения; они появляются

вследствие сильного повреждения кристалла при перемещении во время скольжения [53].

Интересным примером влияния деформации на коррозию служит поведение железа в азотной кислоте. Было указано, что активные металлы, подобно магнию, цинку и алюминию, при воздействии на них азотной кислоты образуют вещества, богатые водородом, подобно аммиаку, в то время как более благородные металлы, например медь, образуют окислы азота. Железо, располагаясь между обеими группами, дает продукты реакций обоих типов наряду с азотом, образующимся, вероятно, при разложении азотнокислого аммония. Но количество продуктов разложения меняется при деформации металла; деформированное железо по своему поведению становится ближе к цинку и дальше от меди, что хорошо понятно. По составу продуктов реакции фактически можно обнаружить, обязана ли деформация наклепу или другим причинам. В результате исследования продуктов реакции перлитной стали составилось мнение, что феррит в перлите находится в деформированном состоянии. Это может быть следствием неодинакового сжатия цементита и феррита при охлаждении; деформации, обнаруженные в стали после длительного отжига ниже критической температуры, были подобны тем, о которых говорил Паркинс (стр. 626). Полученные данные о поведении железа в азотной кислоте заслуживают изучения [54].

Как было найдено Страуманисом и Ваном, разъедание алюминия в плавиковой кислоте ускоряется, если алюминий был прокован, что могло вызвать трещины, но не при обычной холодной обработке [55].

**Случай, когда имеется пленка.** В большинстве описанных выше случаев коррозии в водных растворах образование на металле окисной пленки исключается. Там, где существует пленка, местное напряжение (особенно изгиб) может способствовать коррозии в связи с разрывом пленки (окисел менее пластичен, чем металл). Это явление было отмечено на железных, стальных и цинковых листах, подвергнутых местному изгибу и испытанных в 0,1 М растворе сернокислого или хлористого калия, и на меди, испытанной в азотнокислом серебре. В растворах солей калия воздействие отмечено по обеим сторонам изгиба, особенно на выпуклой стороне, где пленка страдает больше. Разумно считать, что особое воздействие при изгибе обязано деформации в металле. Чтобы провести различие между результатами воздействия деформации и повреждения пленки, автор поставил три параллельных опыта.

1. Медь была отшлифована, подвергнута в одном месте изгибу и испытана в 0,4 М азотнокислом серебре; было обнаружено общее почернение вследствие отложения серебра (медь и азотнокислое серебро дают металлическое серебро и азотнокислую медь). Особых явлений от изгиба не наблюдалось.

2. Медь была отшлифована, выдержана 9 дней в эксикаторе, затем изогнута и помещена в азотнокислое серебро; отмечено заметное выделение серебра на изгибе и практическое отсутствие в других местах, за исключением изолированных пятен. Это заставляет предположить, что пленка, образовавшаяся на воздухе при девятидневной выдержке, была защитной против азотнокислого серебра, но потеряла свои защитные свойства, когда была повреждена изгибом.

3. Медь была отшлифована, изогнута и выдержана 9 дней в сухом воздухе в эксикаторе. Затем ее поместили в азотнокислое серебро; особых явлений в месте изгиба не оказалось, так как выдержка на воздухе устранила повреждение.

Очевидно, в этом частном случае причиной местного воздействия было повреждение пленки, а не беспорядок в кристаллической структуре [56].

**Изменения потенциала, вносимые деформацией.** Несомненно, что деформация может сильно повысить скорость коррозии; деформированный металл является более реакционно способным материалом, чем отожженный металл.

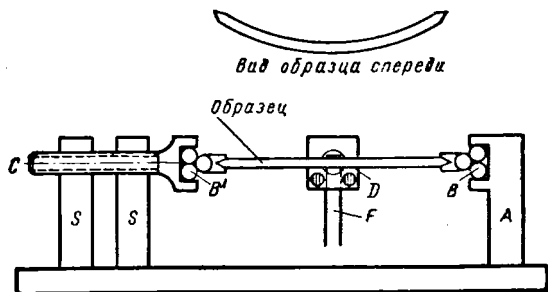
Некоторые оппоненты удивляются тому, что электродный потенциал, измеренный обычным образом, не всегда показывает изменение в отрицательном направлении; изменение потенциала часто мало, иногда беспорядочно и может даже сместиться в положительном направлении. Другие оппоненты доказывали, что энергия деформации остается в металле после деформирования в таком небольшом размере, что нельзя ожидать серьезных изменений. Однако измерения запаса энергии в железной проволоке, которая была скручена, обнаружили ощутимый эффект [57].

Чтобы решить вопрос о том, может ли энергия, оставшаяся в металле, серьезно изменить потенциал, необходимо рассмотреть ее распределение. На потенциал будет влиять только энергия деформации вблизи поверхности. Если искажение локализовано, то небольшая деформация может вызвать большое местное повышение энергии. объясняя неожиданно сильное изменение потенциала. Такой преувеличенный эффект наиболее вероятен, когда большая часть поверхности покрывается пленкой, почти непроницаемой для ионов и электронов; обычно полагают, что это встречается на алюминии. В других случаях изменение потенциала может быть неожиданно малым, так как деформация на поверхности может облегчить как катодные, так и анодные реакции. Если она облегчает одну катодную реакцию, то потенциал увеличится; если же облегчается одна анодная реакция, то он сдвинется в отрицательную сторону; при облегчении обоих реакций изменение может быть небольшое или же его совсем не будет. Симнад исследовал электрохимию холоднокатаного и отожженного железа в кислоте; подробности его исследования приведены на стр. 818, но здесь можно отметить, что ускорение обеих реакций при холодной обработке взаимно почти аннулировалось в отношении влияния на потенциал, хотя скорость коррозии была значительно выше у деформированного металла, чем у отожженного [58].

В некоторых случаях наблюдается значительное изменение потенциала в отрицательном направлении, даже тогда, когда растяжение ограничивается упругой областью. Это особенно верно для алюминиевых сплавов, которые были термически обработаны таким образом, что материал вдоль границ зерен получился анодным по отношению к внутренней части зерна. Измерения «истинной поверхности» (стр. 550) показывают, что даже явно гладкая поверхность может иметь трещины, идущие внутрь, и обычно они идут по границам зерен. Если так, то при растяжении материал будет стремиться открыть эти тонкие межкристаллитные трещины шире, подвергая, таким образом, анодные участки лучшему действию электролита так, что измеренный потенциал (средний между потенциалами катодных и анодных участков) изменится в отрицательном направлении. Фармери сконструировал особую ячейку, в которой два различно напряженных образца из алюминиевого сплава с 7% магния подвергнуты такой термической обработке, которая вызывает упомянутое выше изменение границ зерен; один из образцов был не напряжен, а другой находился под напряжением; в качестве электролита применялся раствор хлористого натрия, содержащий бикарбонат. В ячейке возникал ток; напряженный электрод становился анодом; сила тока повышалась с увеличением приложенного напряжения [59].

Во многих материалах границы зерен, вероятно, являются анодами по отношению к внутренней части зерна, и в этих случаях растяжение в упругой области стремится изменить потенциал в анодном направлении, когда в качестве электролита взят, например, раствор соли натрия или калия, свободный от ионов исследуемого металла. Симнад измерял потенциал данного участка железной проволоки, изогнутой в форме дуги (фиг. 82); изучаемое место *D* находилось в контакте с полоской фильтровальной бумаги *F*, смоченной 0,1 *n.* раствором хлористого калия, которая контактировала с каломельным электродом. Оба конца проволоки удерживались в подшип-

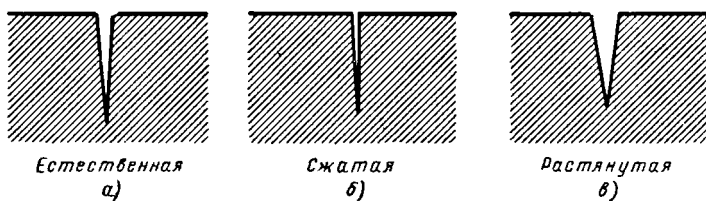
никах  $B$ ,  $B'$ , и при желании их можно было повернуть на  $180^\circ$ . Ясно, когда изучаемое место находилось на выпуклой стороне дуги, оно было растянуто, но при повороте на вогнутую сторону оно становилось сжатым, таким путем потенциал в одной и той же точке мог быть измерен сначала при растяжении, а затем при сжатии, исключая неточности, вследствие изменения потенциала от одной точки к другой вдоль проволоки. Было найдено, что растяжение изменяет потенциал в анодном направлении, а сжатие — в катодном [60].



Фиг. 82. Измерение потенциала в данной точке на изогнутой проволоке, когда эта точка находится переменнo под растяжением и сжатием — кривизна преувеличена (М. Симнэд и Ю. Эванс).

например, потенциал серебра в азотнокислом серебре, где катодные и анодные реакции по своему характеру идентичны, но текут в противоположном направлении. В последнем случае имеется возможность перехода металла в раствор с одной стороны и обратное его осаждение с другой стороны. Таким путем восстанавливается общая площадь поверхности. Устойчивое состояние в основном достигается, когда поверхность станет минимальной, и этого можно добиться анодным растворением грани и катодным

Когда же в растворе содержатся ионы металла, подвергающегося исследованию, получается противоположный эффект, по крайней мере с благородными металлами. Резкое различие должно быть проведено между: 1) **необратимым** потенциалом, например, железа в хлористом калии, где катодная реакция (восстановление кислорода) имеет иной характер, чем анодная реакция (переход ионов железа в электролит), и 2) **обратимым** потенциалом,



Фиг. 83. Влияние сжатия и растяжения на закрытие и открытие щелей и на изменение, таким образом, эффективного потенциала.

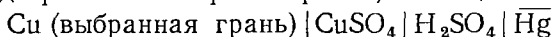
осаждением металла в трещинах, следовательно, в таком случае растягивающие напряжения, которые раскрывают трещину, сдвигают потенциал в катодную сторону, а сжимающие напряжения — в анодную (фиг. 83, а, б и в). Этот эффект найден для серебра и золота, испытанных в растворах соответствующих ионов [61]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Необходимо также отметить, что самопроизвольное растворение металла на одном месте и осаждение на другом не всегда приводит к уменьшению площади. Так, свинцовый дендрит, иногда образующийся при погружении свежерезанной поверхности свинца в раствор азотнокислого свинца, влечет за собой увеличение площади. По-видимому, это является результатом действия концентрационных элементов, появляющихся из-за того, что в некоторых местах нитрат восстанавливается до натрита, являющегося комплексобразующим анионом, так что концентрация  $Pb^{2++}$  будет поддерживаться на низком уровне; анодное растворение будет происходить в этих местах, а катодное осаждение дендритов свинца — в другом месте [62].

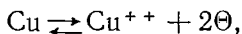
По вопросу о том, будут ли различные грани кристаллов иметь разные потенциалы в условиях равновесия или нет, были противоречивые высказывания. Не всегда упоминалось, что только немногие грани могут сохраняться в устойчивом равновесии в растворе собственных ионов металла<sup>1</sup>.

Как уже установлено, кристалл меди растворяется быстрее по плоскостям, расположенным перпендикулярно к граням октаэдра, чем по другим плоскостям. Поэтому кристалл меди, ограниченный другими гранями и подвергнутый анодному травлению, стремится стать октаэдром. Если мы допускаем, что плоскость октаэдра является устойчивой формой, и если кристалл меди, ограниченный ровными плоскостями куба, помещен (без приложенного тока) в раствор медной соли, то можно ожидать, что атомы будут растворяться в некоторых местах и откладываться в других таким путем, чтобы образовать много микроскопических граней октаэдра на первоначальных ровных плоскостях куба. Это значит, что при потенциале, при котором медь может осаждаться из данного раствора на плоскость октаэдра, она может одновременно растворяться в плоскости куба; поэтому очевидно, что равновесное значение потенциала (при котором выделение и растворение уравнивают друг друга) для начальной ровной плоскости куба должно отличаться от значения для грани октаэдра, но как только образуются микроскопические плоскости октаэдра (растворением и повторным осаждением) на первоначальной кубической грани, потенциал последней сблизится с потенциалом на грани октаэдра (вероятно, он не достигнет точно такого же значения, благодаря высокой энергии атомов, расположенных у углов граней).

Этот вопрос изучался в лаборатории Робертсона. Монокристалл меди разрезался так, чтобы вскрыть грани, соответствующие различным ориентировкам кристалла, и после шлифовки, чтобы исправить небольшие ошибки в месте среза, подвергался электрополировке; потенциал<sup>2</sup> элемента



был затем измерен (в большинстве случаев «выбранная грань» была намеренно амальгамирована ртутью, чтобы устранить неточности, внесенные случайным доступом следов ртути к поверхности меди; это небольшое усложнение не должно влиять на общий вывод). Результаты показывают, что только плоскость октаэдра имеет устойчивое значение обратимого потенциала



который остается постоянным. Все остальные плоскости кристалла дали вначале различные значения, которые через несколько часов начали приближаться к значению для плоскости октаэдра, но оно не было достигнуто за 17 час. Поликристаллические электроды приближались к устойчивому состоянию при условии, что время было достаточно для образования устойчивой кристаллографической конфигурации [64].

Работа Басси с алюминием показывает, что при электрополировке наблюдается тенденция к выявлению плоскостей куба. Поэтому поверхность с наклоном, близким к плоскости {101}, которая под обычным микроскопом кажется «ровной», в действительности представляет ступенчатую структуру, составленную из очень маленьких граней, параллельных к {001}, {010} и {100} соответственно. Растворение в царской водке наиболее медленно происходит перпендикулярно к {001} и быстрее

<sup>1</sup> В некоторых случаях, даже когда плоскость куба обладает меньшей энергией на единицу площади, чем какая-нибудь другая, то наиболее устойчивой формой кристалла данной массы может быть куб с углами, срезанными небольшими гранями октаэдра, так как эта форма дает меньшую суммарную площадь, чем просто куб. Следовательно, возможна более чем одна устойчивая грань [63].

<sup>2</sup> Правильнее говорить об э. д. с. элемента, а не о потенциале (Ред.).

всего перпендикулярно к  $\{111\}$ , где скорость растворения в 3 раза больше. Таким образом, плоскости  $\{111\}$  стремятся развиваться за счет плоскостей  $\{011\}$  и  $\{001\}$ , которые постепенно исчезают. На монокристалле, отлитом в форме шара и помещенном в царскую водку, через 5 час. выявились плоскости  $\{111\}$  [65].

### Прочие ссылки

Для полного понимания кристаллографических факторов коррозии требуется изучение роста кристаллов и структурных дефектов. Следует сослаться на дискуссию по росту кристаллов, проведенную в Бристоле в 1949 г. [66], на симпозиум, прошедший в 1950 г. в Пенсильвании, на доклад «Дефекты в почти совершенных кристаллах» [67] и на дискуссию по дефектам кристаллов в фарадеевском обществе [68]. Смотри также Синнот «Твердое тело» [69].

Сведения по травлению металлографических шлифов сообщаются Гривс и Райтон, а также в справочнике Американского общества инженеров металлургов (A. S. M. E.) [70].

Новая работа, выполненная в Венгрии, о причинах скольжения, обнаруженного с помощью фигур травления, может быть полезна при исследовании металлов [71].

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Seitz, «Physics of Metals» (Mc Graw-Hill), G. E. Doan and E. M. Mahla, «Principles of Physical Metallurgy» (Mc Graw-Hill).
2. W. A. Tiller, J. Metals 1957, 9, 847; A. Rosenberg and W. A. Tiller, Acta Met. 1957, 5, 565.
3. R. Piontelli, Rendiconti Istituto Lombardi di Scienza e Lettere 1957, 91, 347.
4. P. Lacombe, Priv. Comm., Jan. 15, 1957, March, 17, 1958.
5. P. Lacombe and L. Beaujard, J. Inst. Met. 1948, 74, 1.
6. G. E. G. Tucker and P. C. Murphy, там же, 1952—53, 81, 235.
7. J. Bardolle and J. Moreau, C. R. 1954, 238, 1416; R. Jacquesson and M. Menenc, там же, 1950, 230, 959.
8. P. Brenner, F. E. Fallner and E. Höffler, Aluminium 1956, 32, 6, 64, особ. p. 65.
9. G. Derge, Trans. electrochem. Soc. 1939, 75, 449, особ. 459.
10. G. Chaudron, address at Ferrara, Nov. 7, 1955.
11. Y. Imai and H. Hirotsani, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. (A) 1957, 9, 467.
12. C. Edeleanu, J. Iron St. Inst. 1957, 185, 482; M. Pražák and V. Čihál, там же, 1957, 187, 48.
13. H. K. Hardy, Research 1955, 8, 57; G. W. Sears, Acta Met. 1955, 3, 361, 367.
14. P. J. E. Forsyth, P. G. Partridge and D. A. Ryder, Royal Aircraft Est. Tech. Note 286 (1958).
15. О конференции по «усам» смотри Nature, 1958, 182, 296.
16. F. C. Frank, Disc. Faraday Soc. 1949, 5, 48.
17. S. A. Kitchener and R. F. Strickland — Constable, Proc. roy. Soc. (A) 1958, 245, 93.
18. A. J. Gould, Priv. Comm., Febr. 19, 1957.
19. A. J. Forty and F. C. Frank, Proc. roy. Soc. (A), 1955, 217, 262.
20. F. C. Frank, J. Inst. Met. 1956—57, 85, 581.
21. H. J. Pick, Nature, 1955, 176, 693.
22. F. H. Horn, Phil. Mag. 1952, 43, 1210; G. Gevers, S. Amelinekx and W. Dekeyser, Naturwissenschaften 1952, 39, 448.
23. V. G. Bhide, Nature, 1958, 181, 1006.
24. A. H. Cottrell, «Dislocations and Plastic Flow in Crystals» 1953 edition, pp. 134—145 (Clarendon Press).
25. H. C. Rogers, Acta Met. 1954, 2, 167; 1956, 4, 114.
26. W. D. Robertson, Corrosion, 1957, 13, 437t, особ. фиг. 8, стр. 442t.
27. R. Bullough and R. C. Newmann, Proc. roy. Soc. (A) 1959, 249, 427.
28. Дискуссия по упрочнению обработкой на специальном собрании Королевского Общества в 1957 г. Proc. roy. Soc. (A) 1957, 242, 145—227.
29. A. G. Quarrell, J. Inst. Met. 1957—58, 86, 475; M. Deighton, Bull. Inst. Met. 1956, 3, 93. N. Thorley, J. Inst. Met. 1950, 77, 141; A. J. Kennedy, Metallurgia 1955, 52, 265.

30. P. B. Hirsch, quoted in *Nature* 1956, 178, 1091. J. W. Menter, *Proc. roy. Soc. (A)* 1956, 236, 119; 1958, 246, 345 (c G. A. Bassett and D. W. Pashley), *Phil. Mag.* 1957, 2, 1482.
31. Z. Jeffries, *J. Amer. Inst. Met.* 1917—18, 11, 300.
32. D. McLean and M. H. Farmer, *J. Inst. Met.* 1956—57, 85, 41.
33. G. D. Bengough, A. R. Lee and F. Wormwell, *Proc. roy. Soc. (A)* 1931, 131, 494 ообщ. p. 510.
34. P. Lacombe and N. Yannaquis, *Rev. Métallurg.* 1948, 45, 68; *C. R.* 1947, 224, 921; 1948, 226, 498; G. Wyon and J. M. Marchin, *Phil. Mag.* 1955, 46, 1119.
35. F. Erdmann-Jesnitzer, *Werkst. u. Korrosion* 1958, 9, 7.
36. W. R. Thomas and B. Chalmers, *Acta Met.* 1955, 3, 17; M. Metzger and J. Intrater, *Nature*, 1954, 174, 547; *J. Metals*, 1953, 5, 821; 1954, 6, 661; E. C. W. Perryman, *ibid.* 1953, 5, 911; B. A. Bilby and A. E. Entwisle, *Acta Met.* 1956, 4, 257; A. J. Forty and F. C. Frank, *J. Phys. Soc. Japan* 1955, 10, 656; F. Montariol, *C. R.* 1957, 244, 2163; *Corrosion et Anti-corrosion* 1958, 6, 101.
37. F. L. Vogel, *Acta Met.* 1955, 3, 245; Sir L. Bragg, *Proc. roy. Inst. Gt. Britain* 1955, 35, 844, ообщ. p. 849.
38. G. Wyon and P. Lacombe, *Phys. Soc. Report of Conference on Defects in Crystalline Solids* 1954, p. 187; A. H. Cottrell, *Phys. Soc. Report of Conference on the Strength of Solids* 1948, p. 30; E. Billig, *Proc. roy. Soc. (A)* 1956, 235, 37 ообщ. p. 48; B. A. Bilby and A. E. Entwisle, *Acta Met.* 1956, 4, 257; T. H. Schofield and A. E. Bacon, *там же*.
39. J. J. Gilman and W. G. Johnston, quoted in *Nature* 1956, 178, 1091.
40. P. J. E. Forsyth, *Phil. Mag.* 1954, 45, 344; S. Amelinckx, *там же*, 1953, 44, 1048.
41. F. J. Burger, V. F. G. Tull and P. H. Harris, *Bull. Inst. Met.* Sept. 1955, 3, 6; E. C. Pearson, H. J. Huff and R. H. Hay, *Canadian J. Tech.* 1952, 30, 311.
42. R. Nacken, *Neues Jahrbuch Min. Geol. Pal.* 1915, 11, 133.
43. A. T. Gwathmey and A. F. Benton, *Trans. electrochem. Soc.* 1940, 77, 211; H. Leidheiser and A. T. Gwathmey, *там же*, 1947, 91, 95; W. R. Buck and H. Leidheiser, *ibid.* 1957, 104, 474.
44. M. Mahl and L. Stranski, *Z. phys. Chem.* 1942, 52, 257; R. E. Richardson, quoted by C. H. Desch «*Chemistry of Solids*» 1934, p. 74 (Cornell Univ. Press).
45. G. Glauner, *Ber. Korrosions-Tagung* 1933, 3, 39. T. H. Orem, *Bur. Stand. J. Res.* 1957, 58, 157.
46. H. J. Engell, *Arch. Eisenhüttenw.* 1955, 26, 393.
47. B. Garre, *Korrosion u. Metallsch.* 1927, 3, 1.
48. E. Heyn and O. Bauer, *J. Iron St. Inst.* 1909, 79, 109, ообщ. p. 159; P. Goerens, *Carnegie Schol. Mem.* 1911, 3, 320, ообщ. pp. 374, 394; J. A. N. Friend, *там же*, 1922, 11, 103; H. Endo, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* 1928, 17, 1265.
49. B. Garre, *Korrosion u. Metallsch.* 1930, 6, 200.
50. J. A. N. Friend, *Carnegie Schol. Mem.* 1922, 11, 103, поведение в кислоте; *J. Iron. St. Inst.* 1928, 117, 639, поведение в морской воде.
51. E. W. Müller and B. Buchholtz, *Arch. Eisenhüttenw.* 1935—36, 9, 41.
52. T. H. Turner and J. D. Jevons, *J. Iron St. Inst.* 1925, 111, 169; J. D. Jevons, *там же*, 1925, 111, 191; E. W. Fell, *Carnegie Schol. Mem.* 1927, 16, 101; 1937, 26, 123; *J. Iron. St. Inst.* 1935, 132, 75.
53. L. B. Pfeil, *Carnegie Schol. Mem.* 1927, 16, 153, ообщ. p. 156.
54. J. H. Whiteley and A. E. Hallimond, *Carnegie Schol. Mem.* 1918, 9, 1.
55. M. E. Straumanis and Y. N. Wang, *Corrosion*, 1956, 12, 177t.
56. U. R. Evans, *J. Chem. Soc.* 1929, p. 92, ообщ. p. 101.
57. G. I. Taylor and H. Quinney, *Proc. roy. Soc. (A)* 1934, 143, 307.
58. M. T. Simnad and U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 1950, 46, 175.
59. H. K. Farmery and U. R. Evans, *J. Inst. Met.* 1955—56, 84, 413, ообщ. p. 418.
60. U. R. Evans and M. T. Simnad, *Proc. roy. Soc. (A)* 1947, 188, 327, ообщ. p. 386.
61. R. E. Fryxell and N. H. Nachtrieb, *J. electrochem. Soc.* 1952, 99, 495.
62. A. Thiel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 1920, 53, 1066; 1921, 54, 2755.
63. J. N. Stranski, *Disc. Faraday Soc.* 1949, 5, 13.
64. W. E. Trager and W. D. Robertson, *J. electrochem. Soc.* 1955, 102, 86.
65. P. Bussy, *Thesis (Paris)* 1954.
66. *Disc. Faraday Soc.* 1949, 5 (discussion on Crystal Growth).
67. Symposium «Imperfections in nearly perfect Crystals» held in 1950 at Pocano Manor, Pennsylvania (доклад W. Shockley, J. H. Holloman, R. Maurer, F. Seitz (Wiley, New York; Chapman & Hall, London)).
68. *Faraday Society Discussion on Crystal Imperfections* (1959).
69. W. J. Sinnott, «*Solid State for Engineers*» (Wiley, New York, Chapman & Hall, London).
70. R. H. Greaves and H. Wrigton «*Practical Microscopical Metallography*» (Chapman & Hall); A. S. M. E. Handbook.
71. Z. Morlin, *Nature*, 1959, 183, 1319.

## ГЛАВА XI

# ВОДОРОДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ И ВСПУЧИВАНИЕ

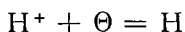
### ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

**Типы повреждений, возникающих в результате коррозии с выделением водорода.** Коррозия с выделением водорода, происходящая при воздействии на металл кислот или щелочей, рассматривалась в главе IX. В практических условиях подобная коррозия не является частой причиной непосредственного разрушения вследствие того, что металл, выбираемый для работы со щелочами или кислотами, сопротивляется воздействию подобных реагентов благодаря образованию пленки или по каким-либо другим причинам.

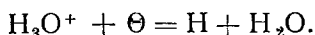
Даже при необходимости травления металлов в кислоте для удаления окалины или ржавчины, продолжительность погружения в кислоту так невелика, что разрушение металла незначительно и может быть еще больше снижено путем применения замедлителя коррозии. Все же если водород остается внутри металла, это может вызвать значительно более серьезные повреждения, чем непосредственное коррозионное разрушение металла.

**Перенапряжение водорода.** Процесс выделения водорода на катоде часто проходит в две основные стадии:

1. Разряд ионов водорода, обычно изображаемый в виде



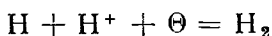
это вероятно, может быть более точно выражено как



2. Образование молекулярного водорода из атомарного <sup>1</sup> путем



или



вторая реакция, вероятно, может быть более точно выражена формулой



На одном материале, а именно, платиновой черни, обе эти стадии протекают плавно, таким образом, что быстрое выделение газообразного водорода наблюдается уже при потенциалах лишь ненамного ниже теоретического потенциала равновесия реакции  $2\text{H}^+ + 2\Theta \rightleftharpoons \text{H}_2$  для рассматриваемого раствора. На поверхностях других катодов для разряда ионов водо-

<sup>1</sup> Хор и Холидей считают, что при воздействии на железо разбавленной серной кислоты процесс  $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$  преобладает над процессом  $\text{H} + \text{H}^+ + \Theta = \text{H}_2$ .

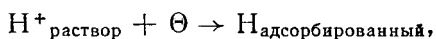
Они считают анодными участками места, имеющие неполные ряды, или слои атомов, или места, в которых адсорбированный  $\text{H}_2\text{S}$  искажает решетку и вызывает образование поверхностных сил, уменьшающих энергию активации, требуемую для удаления из решетки катионов железа [1]. По вопросу влияния первой и второй стадий катодной реакции на скорость процесса см. литературу [2].



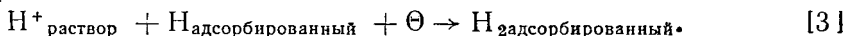
рода с выделением газообразного водорода со значительной скоростью, потенциал должен быть значительно ниже равновесного значения. Это дополнительное смещение потенциала известно под названием перенапряжения; оно может быть значительно на некоторых металлах, например, на цинке, свинце и ртути, даже при низкой скорости выделения водородом. Поэтому, как объясняется на стр. 291, в некоторых случаях, когда можно было бы ожидать быстрого разъедания коррозия с выделением водорода часто протекает весьма медленно.

**Стадия, определяющая скорость процесса.** Высокое водородное перенапряжение может значительно снизить общее разрушение металла. Оно может возникнуть в результате замедления первой или второй стадии процесса. Что касается фактических коррозионных потерь, то не имеет значения, какая стадия является медленной (т. е. определяющей скорость), так как несомненно, что более медленная стадия устанавливает скорость и другой стадии<sup>1</sup>. Однако при определении разрушения, вызываемого водородом в металле, важно определить, какая стадия является ограничивающей; если первая происходит легко, а вторая медленно, то на поверхности металла возрастает концентрация атомарного водорода, который не переходит быстро в молекулярный водород и может по этой причине диффундировать в глубь металла.

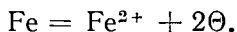
Вероятно, такие случаи, когда вторая стадия является «определяющей скоростью», наиболее распространены при естественной коррозии. Однако это зависит от природы металла. Геришер в результате изучения реакции на катоде в условиях наложения э. д. с. от внешнего источника тока считает, что реакция, контролирующая скорость образования водорода на ртути и серебре, выражается следующим образом:



но на меди



Вопрос о стадии, определяющей скорость, становится особенно важным при выборе замедлителя, добавляемого к кислоте, применяемой при травлении стали. Если единственной целью является предотвращение коррозионного разрушения металла или расхода кислоты, то несущественно, будет ли выбранный замедлитель задерживать первую стадию или вторую стадию. Очевидно, что опасность продвижения водорода в глубь металла значительно возрастает, если замедлитель не препятствует протеканию первой стадии, а задерживает вторую стадию. Одно вещество, сероводород, (который может образоваться при действии травильной кислоты на включения сульфидов в металле) замедляет вторую стадию катодной реакции, но в случае железа он одновременно ускоряет анодную реакцию:



Ускорение анодного процесса приводит к увеличению скорости образования атомарного водорода на катоде. Так как превращение атомарного водорода в молекулярный предотвращено, то выделение газообразного водорода под высоким давлением на таких участках внутри стали, когда отсутствует вещество, замедляющее этот процесс, становится серьезной угрозой; оно может проявиться в виде вспучивания или растрескивания, как это показано ниже.

<sup>1</sup> Стадию, определяющую скорость, часто называют «медленной стадией», однако в стационарных условиях обе стадии протекают с одинаковой скоростью, определяемой главным образом стадией, которая, если была бы обеспечена полная возможность реализации ее естественной скорости восполнением реагентов и удалением образующихся продуктов с бесконечно большой скоростью, протекала бы с наименьшей скоростью. По-видимому, лучше применять термин «ограничивающая стадия».

## ПРОНИКНОВЕНИЕ ВОДОРОДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ НА КАТОДЕ, В МЕТАЛЛ

**Прохождение водорода через железо при приложенной э. д. с.** Некоторые классические работы, выполненные в лаборатории Этена, помогают высказать предположение о механизме проникновения водорода в железо.

Электролитическая ячейка (фиг. 84), содержащая 0,1 *н.* серную кислоту или 0,1 *н.* раствор едкого натра, была снабжена платиновым анодом (А). Катодом являлось находящееся на дне горизонтально расположенное листовое железо (D). Пространство под ним было соединено с газовой бюреткой (К), которая позволяла определить скорость прохождения газа через железо. Трубка (Т), ведущая к водородному электроду, служила для измерения потенциала катода, понижавшегося, если водород накапливался в металле.

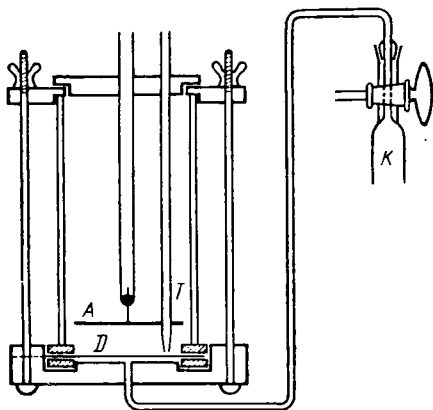
Когда была приложена э. д. с., на катоде выделялся водород, и в чистой разбавленной серной кислоте он поднимался в виде пузырьков от верхней поверхности. Очень небольшое количество водорода проходило через железо. Когда, однако, был добавлен такой «яд», как закись мышьяка или хлорная ртуть, водород начинал проходить через железо и собирался в газовой бюретке. Смещение потенциала указывало на то, что концентрация атомарного водорода на верхней поверхности, находящейся в контакте с электролитом, возрастала.

Это легко понять, так как данные по катализу показывают, что «яды» занимают участки, на которых наиболее вероятно протекание реакции с участием адсорбированных атомов и, таким образом, препятствуют ее течению.

Если предотвращено образование молекул водорода из атомов водорода, то в связи с градиентом концентрации атомарного водорода он будет диффундировать через металл. При достижении противоположной стороны, на которой отсутствует яд, атомы могут легко соединяться с образованием молекул и, таким образом, выходить в виде газа. Легко видеть, что если катодом является толстый лист, содержащий небольшие раковины (вместо тонкого листа и пространства, заполненного газом, находящегося вне образца), то в этих раковинах образуется газообразный водород и в них может возникнуть значительное давление. Проявление этого давления может меняться в зависимости от материала и расположения раковин. Если они представляют собой пустоты, расположенные близко от поверхности сравнительно мягкой стали, то в стали могут образоваться пузыри.

Если же раковины расположены внутри прочной стали, особенно если они являются микротрещинами, а не округлыми пустотами, то в связи с образованием в них давления может начаться внутреннее растрескивание [4].

**Состояние водорода в металлах.** Трудно сомневаться в том, что водород перемещается через железо в виде атомов и что при отсутствии пор молекулярный водород не может перемещаться в металле. Только исходя из предположения о прохождении водорода в виде атомов возможно объяснить факт, установленный Боденштейном [5] в ранее проведенном исследовании, что



Фиг. 84. Установка для определения количества водорода, прошедшего через железный катод (Этен и Цирен).

скорость прохождения водорода сквозь стенку данной толщины пропорциональна корню квадратному из плотности тока <sup>1</sup>.

В этой же статье, которая и сейчас заслуживает изучения, Боденштейн показал, что водород, достигающий внешней поверхности катода, может соединиться с азотом с образованием аммиака или с кислородом, образуя воду, что вряд ли могло бы произойти, если бы водород находился в молекулярной форме. Вероятно, однако, что не весь водород находится в одинаковом состоянии; по-видимому, часть водорода обладает относительно большей подвижностью. В случае водорода, входящего в палладий, обычно считается, что первая часть диссоциирует на протоны и электроны, которые служат для заполнения (неполного)  $D$  — уровня атомов палладия. Протоны, удерживающиеся, несомненно, электростатическими силами около местоположения электронов, не могут легко перемещаться. Когда отношение  $H/Pd$  достигает 0,6,  $D$  — уровень становится заполненным и весь дополнительно входящий в металл водород будет находиться в виде атомов, занимающих свободные места октаэдра в гранецентрированной кубической решетке. Эти атомы, будучи незаряженными, не удерживаются какими-либо электростатическими силами и могут диффундировать при наличии градиента концентрации [6] <sup>2</sup>.

Возможно, что в случае железа следует различать подвижный и связанный водород. Маловероятно, чтобы молекулярный водород, образовавшийся соединением атомов в пустотах, был бы способен к диффузии через решетку, хотя благодаря его высокому давлению он мог бы быстро выделиться при наличии пор, доходящих до поверхности. Водород, введенный нагревом железа в атмосфере водорода при 800° С, является подвижным при 300—600° С, так как он выделяется при нагреве железа в вакууме; скорость выделения контролируется диффузией внутри металла; явления, возникающие на границе фаз, не оказывают какого-либо влияния на скорость [8].

Однако было бы неразумно предположить, что положение с железом такое же, как с палладием.

Смяловский указывает на то, что процесс растворения водорода в палладий является экзотермическим, а в железе — эндотермическим. Он считает, что водород входит в железо во время катодной обработки в кислоте в виде протонов [9].

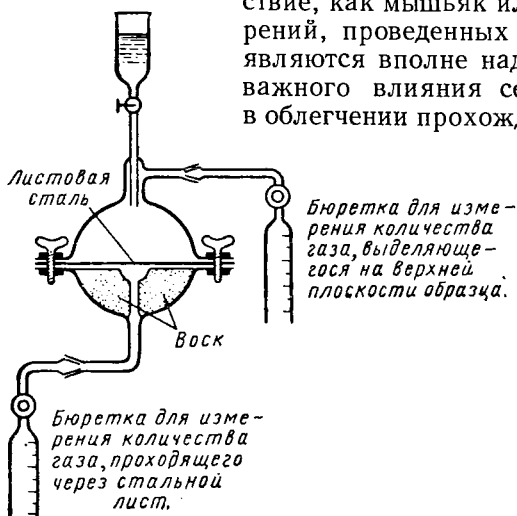
Фишер и Хейлинг, выделяя водород путем катодной поляризации внешней поверхности железного цилиндра в виде стакана, нашли, что потенциал на внутренней поверхности (где не было катодного тока) снижался вследствие диффузии водорода через металл; потенциал обеих поверхностей находился в прямолинейной зависимости от логарифма плотности тока в соответствии с уравнением Тафеля [10].

<sup>1</sup> Если  $C_F$  — концентрация атомов водорода на поверхности катода, соприкасающейся с жидкостью, а  $C_B$  — на поверхности, соприкасающейся с пространством, заполненным газом, то скорость диффузии будет пропорциональна  $(C_F - C_B)$  или, если  $C_B \ll C_F$ , то она приблизительно пропорциональна  $C_F$ . С другой стороны, скорость выделения водорода в виде пузырьков газа в результате соединения двух атомов  $H$  с образования  $H_2$  пропорциональна  $C_F^2$ . Общее же количество атомов, образовавшихся в результате электрохимической реакции, пропорционально силе тока  $I$ . Если основная часть этого водорода выделяется в виде пузырьков газа, то  $C_F^2$  приблизительно пропорционально  $I$ , а поскольку небольшая часть водорода, диффундирующая через железо, пропорциональна  $C_F$ , то она должна быть пропорциональна  $\sqrt{I}$ .

<sup>2</sup> А. Коттрелл говорит об этом следующее: «Я предполагаю, что электрон атома водорода действительно присоединяется к слою  $D$ , но электростатическое поле протона притягивает один электрон из слоя электронной проводимости в металле. Это притяжение ведет также к исключению одного квантового уровня, так что растворенный водород действительно вызывает заполнение этого слоя, хотя и не в том смысле, как это считалось несколько лет тому назад». Он ссылается на рассмотрение этого вопроса Дж. Фриделем [7].

Следует указать на то, что поведение железа, содержащего водород, в основном соответствует поведению водородного электрода в растворе кислоты. Потенциал меняется с изменением рН в соответствии с обычным законом, хотя его значение всегда меньше значения обратимого потенциала водородного электрода. При сравнительно высоком рН поведение его соответствует поведению железного электрода, и его потенциал меняется с концентрацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [11].

**Влияние других каталитических ядов на перемещение водорода.** Различные другие элементы (все каталитические яды) оказывают такое же воздействие, как мышьяк или ртуть. Некоторые из первых измерений, проведенных Баукло и Циммерманом, хотя не являются вполне надежными, способствовали выявлению важного влияния селена и теллура, заключающегося в облегчении прохождения водорода через железо (вероятно, в связи с предотвращением его выделения в виде газа). В настоящее время известно, что фосфор, сурьма и висмут оказывают такое же воздействие [12].



Фиг. 85. Установка для определения количества водорода, выделяющегося на поверхности стали, подвергающейся воздействию кислоты и диффундирующего через сталь (Морис).

«выделившегося» на поверхности железного листа, находящейся в соприкосновении с кислотой, и 2) водорода, «диффундирующего» через металл и собирающегося в виде газа на противоположной поверхности. Хотя эти условия эксперимента проще, чем при исследовании Этена, электрохимические факторы в данном эксперименте являются более сложными, так как протекающий ток не зависит от экспериментатора, а возникает в результате действия местных элементов. Как правило, наличие в жидкости вещества, стимулирующего анодную реакцию, увеличивает общее выделение водорода на катоде, наоборот, анодный замедлитель уменьшает общее выделение водорода<sup>1</sup>. Однако, если контроль не является полностью анодным, катодный замедлитель также уменьшает общее выделение водорода; если он является «ядом», который воздействует только на вторую стадию катодной реакции, относительное количество водорода, входящего в металл, может увеличиться, с другой стороны, если замедлитель воздействует на первую стадию, концентрация атомарного водорода в стационарных условиях уменьшается и количество водорода, входящего в металл, также уменьшается. Моррис нашел, что желатин, свежловичный сахар и лимоннокислое олово уменьшают общее количество водорода, выделяющегося в лимонной кислоте, а также уменьшают относительное количество водорода, диффундирующего в металл.

<sup>1</sup> При этом предполагается «смешанный контроль», частично анодный, частично катодный (стр. 792); при чисто катодном контроле добавление анодного стимулятора не оказывало бы влияния на суммарное выделение водорода.

Мышьяк, по-видимому, в небольшой степени стимулирует общее выделение водорода на ранних стадиях, но через 50 час. изменения почти не наблюдались; однако относительное количество водорода, входящего в металл, увеличивалось при наличии мышьяка и со временем непрерывно возрастало.

Кажущиеся противоречия между точками зрения различных исследователей в отношении воздействия мышьяка были в значительной степени разъяснены Бабликом. Он установил, что небольшие добавки мышьяка способствуют удалению небольших количеств сероводорода, осаждая его в виде сернистого мышьяка. Сероводород, образующийся в результате воздействия кислоты на сульфиды, содержащиеся в стали, ускоряет анодную реакцию и, таким образом, увеличивает общее выделение водорода. Мышьяк может препятствовать этому, и наличие мышьяка, часто в виде случайной примеси в торговой серной кислоте, в зависимости от обстоятельств, может оказывать положительное или отрицательное действие.

В статье Баблика содержатся данные относительно влияния добавок на кислотную коррозию стали. Статьи Баблика и Морриса рекомендуются к изучению [13].

Другая примесь, обнаруживаемая в некоторых образцах серной кислоты, — селен — вызывает значительное увеличение количества водорода, входящего в металл, в особенности, если сталь катодно поляризуется с помощью внешней э. д. с. Можно утверждать, пожалуй, что селен действует как каталитический яд и препятствует превращению атомарного водорода в молекулярный.

Многие считают, что мышьяк или селен облегчают проникновение водорода в сталь вследствие того, что они являются элементами, образующими гидриды. С этой точкой зрения трудно согласиться. Большинство электрохимиков считает, что при образовании водорода на катоде сначала образуется атомарный водород, который затем переходит в молекулярный, если только ничего не препятствует протеканию второй стадии. Мышьяк или селен, если они присутствуют, препятствуют протеканию второй стадии. В этом случае единственной возможностью для атомарного водорода является проникновение в металл. Нетрудно представить себе движение атомарного водорода в металле. Существуют убедительные доказательства, что водород перемещается в металл в виде атомов. Представить же процесс продвижения молекул  $AsH_3$  или  $SeH_2$  довольно затруднительно. Маловероятно также, чтобы проникновение водорода в металл облегчалось, если сначала на поверхности образуется  $AsH_3$  или  $SeH_2$ . Более того, некоторые элементы, которые способствуют проникновению водорода в железо (подобно цинку, кадмию или ртути), не образуют газообразных гидридов. В случае хрома (что рассматривается на стр. 380) металл, содержащий водород, может сам по себе рассматриваться как твердый гидрид, но он отличается от газообразных гидридов, как, например,  $AsH_3$  и  $SeH_2$ , в том отношении, что его состав не определяется обычными валентностями металла.

Утверждается, что количество водорода, поглощенного сталью, находящейся в соприкосновении с кислотой, возрастает пропорционально корню квадратному из времени до тех пор, пока не будет достигнута величина насыщения, после чего поглощение водорода, по-видимому, прекращается. Эта величина насыщения является максимальной в растворах с низким pH, но она зависит также от состояния металла, будучи значительно более высокой для холоднодеформированной стали по сравнению с горячекатаной сталью. Возможно, это объясняется проникновением водорода в дефекты, оставшиеся после холодной обработки, и в субграницы зерен [14].

По сравнению с гладкими поверхностями шероховатые в меньшей степени способствуют проникновению водорода в металл. Это, несомненно, связано с тем, что на последних имеются точки, способствующие превращению

атомарного водорода в молекулярный; это положительное влияние шероховатости наблюдалось как при катодном травлении, так и при простом травлении в кислоте [15].

То обстоятельство, что остаточные напряжения в готовых деталях из стали с высоким пределом прочности способствуют возникновению водородной хрупкости, является серьезной проблемой для авиационной промышленности, так как возможность снятия напряжений при соответствующих температурах исключается вследствие того, что высокая прочность некоторых сталей достигается в результате низкотемпературного отпуска [16].

Следует учитывать, что внешнее (приложенное) напряжение, внутренние (остаточные) напряжения, вызываемые процессами обработки, и напряжения, возникающие в результате образования водорода высокого давления внутри металла, могут суммироваться. При травлении или нанесении гальванических покрытий или в дальнейшем в условиях эксплуатации, когда будет приложена внешняя нагрузка, может иметь место разрушение вследствие комбинированного воздействия этих факторов.

Нержавеющие стали менее чувствительны к водородному разрушению, чем другие стали. Это заслуживает упоминания, так как в настоящее время изготавливаются высокопрочные конструкционные нержавеющие стали; публикуемым материалам по этому вопросу следует уделять внимание.

Бастиен изучал влияние водорода на механические свойства обыкновенной стали, испытывая проволоку, содержащую водород, на гиб с перегибом; в общем, с возрастанием содержания водорода количество гибов, которое выдерживает проволока, уменьшается. Он исследовал также выделение водорода после выгрузки стали из кислоты и установил, что следы сульфида в кислоте не только способствуют поглощению водорода металлом, но также препятствуют его выделению.

В экспериментах, проведенных Бастиеном, при выдержке на воздухе при 100—300° С водород быстро удалялся из отожженного железа и восстанавливалась его способность выдерживать испытание на изгиб, но в случае стали, подвергнутой холодной обработке, в которой, по-видимому, имело место более глубокое проникновение водорода, механические свойства таким образом не восстанавливались. Бастиен пришел к выводу, что несовершенства и неупорядоченность, вызываемые деформацией, способствуют движению водорода через металл. Может показаться, что это заключение расходится с результатами Эндрю и его сотрудников, которые нашли, что водород, выделяющийся на катоде наружной поверхности цилиндра, проходил внутрь с меньшей скоростью, если железо подвергалось значительной холодной деформации. Оба указанных исследователя применяли, однако, различные методы испытаний; Эндрю применял э. д. с., приложенную извне, а Бастиен погружал в соляную кислоту образцы проволоки, по-видимому, содержавшей небольшое количество сульфида, без наложения внешней э. д. с. Вероятно, характер холодной деформации также был различным и в материале, использованном Эндрю, она вызывала образование путей диффузии, проходящих параллельно поверхности, что может объяснять кажущиеся противоречия [17]<sup>1</sup>.

**Важность отношения между содержаниями меди и серы в стали.** Любопытное явление, следующее из работы Морриса (стр. 590), заключается в том, что коррозия некоторых сталей протекает значительно быстрее, чем других. Быстро корродирующие стали выделяли водород с большей скоростью,

<sup>1</sup> А. Коттрелл приводит следующие разъяснения кажущихся расхождений в результатах Бастиена и Эндрю. Он полагает, что холодная обработка в эксперименте Эндрю вызвала такую неоднородность на поверхности железа, что переход атомарного водорода в молекулярный происходил в значительно большей степени, чем на необработанном железе. С другой стороны, при наличии яда, как это было в экспериментах Бастиена, влияние большого количества участков для рекомбинации на поверхности уже не имеет значения.

чем медленно корродирующие стали; различие же в отношении диффузии водорода через металл было даже еще более ярко выраженным; диффузия через «медленно корродирующие» стали практически не имела места в начальных стадиях, хотя она развивалась в дальнейшем; «быстро корродирующая» (сталь обнаруживала значительную диффузию водорода вначале, но скорость диффузии со временем почти не увеличивалась).

Казалось бы логичным объяснить эту разницу на основе предположения, что «быстро корродирующие» стали образуют большее количество сероводорода, чем «медленно корродирующие». Однако согласно данным анализов, приведенным Моррисом, одна из быстро корродирующих сталей содержала почти такое же количество серы, как и одна из медленно корродирующих сталей.

Возможная причина расхождения приведена в работе Хора и Хавенхэнда (стр. 850), в которой показано, что важное значение имеет не абсолютное содержание серы в стали, а отношение между содержаниями серы и меди. В стали, содержащей значительные количества как серы, так и меди, происходит образование сероводорода, который сразу удаляется в виде сульфида меди; в случае второй стали с таким же содержанием серы, но без меди, сероводород остается в коррозионной среде, что ускоряет анодное воздействие на металл. Так как выделение водорода на катоде должно соответствовать анодному воздействию (в отсутствие растворенного кислорода), то его общее количество также будет большим в случае второй стали и относительное количество водорода, диффундирующего в металл (вместо выделения в виде газа), значительно увеличивается. В данных Морриса по химическому анализу не приведено содержание меди (во время проведения указанной работы этому элементу не придавалось значения); однако по меньшей мере вероятно, что различие между быстро и медленно корродирующими сталями связано с содержанием элементов, которые могут осаждать серу.

**Влияние сероводорода на диффузию водорода.** Влияние сероводорода на диффузию водорода иллюстрируется несколькими чрезвычайно простыми экспериментами, описанными Маршем.

Метод Марша основывался на применении прутков большого сечения из стали, подлежащей испытанию, просверленных вдоль оси для получения цилиндрического отверстия, в которое неплотно вставляется тонкий прут, оставляя вокруг узкое кольцевое пространство; наверху с этим кольцевым пространством сообщался манометр со шкалой. Для проведения эксперимента требуется только поместить наружный прут в выбранную жидкость и наблюдать за движением стрелки манометра. При погружении высококачественной стали в разбавленную соляную кислоту наблюдалась сильная коррозия, но практически весь газообразный водород выделялся на наружной поверхности и не наблюдалось увеличения давления. При применении раствора сероводорода (значительно более слабая кислота), коррозионное воздействие было заметно слабее, но (так как сероводород действует как яд на вторую стадию катодного процесса) образовавшийся водород не выделялся на наружной поверхности в виде газа, а диффундировал через сталь, и стрелка показывала повышение давления. При применении прутка из стали низкого качества в соляной кислоте также наблюдалось повышение давления, вероятно, вследствие образования сероводорода при воздействии кислоты на сульфиды, содержащиеся в металле; при проведении одного эксперимента Марш наблюдал повышение давления до 60 ат за 9 суток, однако в это время образовалась течь, и давление упало [18].

**Давление, возникающее при образовании водорода внутри металла.** Давления, регистрируемые экспериментальным путем, значительно ниже теоретически возможных. В экспериментах, проводящихся в условиях, когда образование водорода на железном катоде достигается наложением внешней э. д. с., каждые 30 мв перенапряжения (смещение потенциала ниже равно-

весного потенциала при давлении водорода, равном  $1 \text{ ат}$ ), соответствуют 10-кратному повышению давления, если не учитывать различных источников погрешностей, которые могут быть значительными при больших значениях перенапряжения. В практических условиях при выделении водорода в виде пузырьков по меньшей мере можно ожидать перенапряжения, равного  $200 \text{ мв}$ ; это на первый взгляд свидетельствует о давлении порядка  $10^7 \text{ ат}$ , если атомарный водород, диффундирующий внутрь, выделяется в виде молекулярного водорода в раковинах на внутренней поверхности, вызывая вспучивание; при этом предполагается, что при таких условиях продолжают действовать законы электрохимии и утечка отсутствует, что маловероятно. До достижения такого астрономического давления должны образоваться течи, допускающие выход молекулярного водорода, в результате чего повышение давления прекратится. Несомненно, однако, что для «образования пузырей» в твердой стали требуется высокое давление, и наблюдаемые в подобных случаях вспучивания представляют собой визуальное доказательство наличия высоких давлений. При экспериментах с полыми катодами достигались давления  $200\text{—}300 \text{ ат}$ , но, очевидно, они не являются равновесными значениями.

Более точные расчеты, проведенные Уббелоде, показывают, что теоретически должны быть получены давления порядка  $6,6 \times 10^{18} \text{ ат}$ . Скорость выделения водорода в вакууме выше, чем в атмосферу кислорода, который, очевидно, путем адсорбции блокирует некоторые участки, в которых должно было иметь место выделение; однако при весьма высокой плотности тока кислород оказывает обратное воздействие и способствует выделению, «экстрагируя» водород. Механизм этих явлений описан в литературе [19].

Элементарные рассуждения, основанные на теории электрохимии, показывают, что равновесное давление водорода, при котором потенциал  $\text{H}_2/\text{H}^+$  точно уравнивает потенциал  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ , должно уменьшаться при переходе от определенно кислых к почти нейтральным растворам (при отсутствии комплексообразующих веществ), предполагая, что концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  остается постоянной. Когда величина  $\text{pH}$  достигает точки, соответствующей осаждению  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в виде твердой фазы, понижение давления должно прекратиться. В присутствии цианида, поддерживающего концентрацию  $\text{Fe}^{2+}$  на низком уровне, давление может стать весьма значительным даже в щелочном растворе.

Смяловский и его сотрудники для определения давления применяли метод, основанный на удлинении образцов при катодном насыщении их водородом из 1 н. раствора серной кислоты, содержащей  $0,004 \text{ г/л As}_2\text{O}_3$ .

Этот процесс образует два вида пустот; некоторые выходят на поверхность, а другие расположены ниже поверхности, так что водород из последних пустот не уходит и развивает давление; это является причиной расширения; предполагается, что такие внутренние пузырьки образуются в местах расположения дефектов решетки, микропор и неметаллических включений.

Степень расширения образцов указывает на то, что образовавшиеся давления, вероятно, превышают  $10^5 \text{ ат}$  и, возможно, достигают  $10^7 \text{ ат}$ .

Однако не пустоты как таковые являются причиной хрупкости металла. Польские исследователи изучали проволоку из стали двух типов: нераскисленной стали со значительным содержанием серы и кислорода, в которой имело место образование большого количества раковин, а увеличение длины, сопровождающее поглощение водорода, было значительным; вторая проволока была изготовлена из стали, успокоенной кремнием, алюминием, титаном и ванадием. Количество раковин в этой стали было небольшим и увеличение длины незначительным. Несмотря на это, оба типа стали обнаружили почти одинаковую хрупкость, измерявшуюся по количеству закручиваний, выдерживавшихся проволокой до разрушения. Хрупкость, по-видимому, связана с атомарным водородом, который, несомненно, диффундирует в трещины по мере их удлинения, как указано на стр. 382 [20].



## ТРАВЛЕНИЕ И ТРАВИЛЬНЫЕ ДОБАВКИ

**Травление стали в кислотах.** Как объясняется на стр. 506, 569, удаление прокатной окалины и продуктов коррозии с поверхности стали необходимо до нанесения металлического покрытия и рекомендуется также перед окрашиванием. Это может быть достигнуто механическим путем (пескоструйная очистка или шлифование), но часто достигается травлением в кислоте. Обычно для этой цели используется нагретая серная кислота или ненагретая соляная кислота (которая обычно нагревается под воздействием теплоты, выделяющейся при реакции); часто применяется 5—20%-ный раствор серной кислоты при 65—98° С или 14%-ная соляная кислота при температуре 30—50° С. В некоторых случаях применяются смеси этих двух кислот.

Практическая информация приведена в статьях [21].

В некоторых случаях нужно предпочесть соляную кислоту вследствие более эффективного удаления углеродистого шлама, который может остаться на поверхности после обработки серной кислотой. Однако, согласно результатам недавно опубликованной работы, общие преимущества соляной кислоты по сравнению с более дешевой серной кислотой сомнительны, если только температура не поддерживается на уровне 50° С. 10%-ная серная кислота при 70° С эквивалентна 20%-ной соляной кислоте при 50° С в отношении удаления окалины после отжига или сварки малоуглеродистой стали; в обоих случаях повышение температуры на 10° С увеличивает в два раза скорость удаления окалины. Накопление солей железа в ванне приводит к увеличению времени, необходимого для удаления окалины [22].

Свежепротравленная поверхность стали, подвергаемая атмосферному воздействию, быстро желтеет вследствие образования небольших количеств ржавчины; появление желтых продуктов коррозии особенно заметно после травления в соляной кислоте. Это, вероятно, объясняется наличием в микроскопических пустотах гигроскопичного хлористого железа, которое подвергается окислению и гидролизу. Подобная поверхность не может считаться идеальной для нанесения покрытия, и следует рекомендовать после обычного травления кратковременное погружение в горячую фосфорную кислоту.

При использовании процесса Дуплекс Футнера, широко применяемого в настоящее время перед окрашиванием стальных плит большого размера, предназначенных для нефтяной промышленности, плита, подвешиваемая на цепях кранов, последовательно погружается в три узкие вертикальные ванны, содержащие соответственно:

1) 5%-ную серную кислоту при 60° С. Плита остается в ванне 15—20 мин. или в течение такого отрезка времени, который достаточен для полного удаления прокатной окалины; плиты могут периодически выгружаться из кислоты для осмотра;

2) воду для промывки при 60° С (два кратковременных погружения);

3) 2%-ную фосфорную кислоту при 85° С (погружение на 3—5 мин.). После этого плита выгружается из ванны и быстро высыхает, так как сталь нагрета, и это ускоряет испарение воды; краска (в некоторых случаях свинцовый сурик, содержащий уголь) наносится на еще горячую плиту, что предотвращает конденсацию влаги.

После обработки фосфорной кислотой поверхность плит покрыта серо-ватой пленкой фосфата железа, что предотвращает упоминавшееся выше быстрое ржавление. Эта пленка служит подслоем, с которым краска может «сцепляться», обеспечивая хорошую адгезию.

Если окрашивание производится не сразу, фосфатная пленка обеспечивает значительную защиту, хотя и в меньшей степени, чем покрытия из фосфатов железа, цинка или марганца, образующиеся собственно в процессах «фосфатирования» (стр. 516—521).

Подробное описание этого метода травления, имеющего важное значение, заслуживает изучения. Оно было приведено в статьях Футнера [23].

**Механизм снятия окалины в кислоте.** В настоящее время все еще часто считают, что удаление прокатной окалины кислотой представляет собою непосредственное воздействие, причем окислы растворяются и образуют соответствующие хлориды или сульфаты. Это безусловно неправильно. Большая часть окалины смывается и обнаруживается в нерастворенном состоянии в виде чешуек на дне травильной ванны. Однако действительный механизм процесса удаления окалины в некоторой степени зависит от термообработки стали.

Как было объяснено на стр. 32—34, железо, подвергавшееся нагреву на воздухе до температуры несколько выше температуры примерно  $570^{\circ}\text{C}$ , покрыто тремя слоями окислов, примерно соответствующих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$ ; при температуре ниже  $570^{\circ}\text{C}$  слой  $\text{FeO}$  распадается на  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; следовательно, если прокатка стали была закончена при температуре ниже  $570^{\circ}\text{C}$ , окалина состоит из двух фаз, а при температуре выше  $570^{\circ}\text{C}$  — из трех. Однако фаза «закись железа» во время медленного охлаждения в значительной степени разлагается и образует тесную смесь металлического железа и магнетита, свойства которой совершенно отличны от свойств слоя истинного магнетита над ним.

Непосредственное воздействие кислоты на окись железа, в результате которого образуется растворимая соль трехвалентного железа, происходит медленно (стр. 214), но восстановительное растворение окалины, представляющей собою окись железа, в контакте с металлом с образованием закисной соли железа происходит более легко; это объясняется на стр. 213, однако приведенное там рассмотрение вопроса относится к значительно более тонким пленкам, образующимся при более низких температурах; окись железа прокатной окалины несомненно реагирует с меньшей скоростью. Магнетит слабее подвергается восстановительному растворению, чем окись железа. Поэтому, если обработка стали была закончена при температуре ниже  $570^{\circ}\text{C}$  и на ее поверхности имеется двухфазная окалина, медленное воздействие начинается в любой точке, где окалина растрескалась, и происходит на поверхности раздела сталь | магнетит, отделяя окалину.

Таким образом, с течением времени под окалиной образуется «подкоп» и она отслаивается. Это отслаивание частично может вызываться воздействием кислоты на металл с выделением водорода; возможно, что пузырьки, образующиеся под окалиной, способствуют ее отделению. Вполне возможно, что медленное восстановительное растворение магнетита в результате действия элемента железо | кислота | магнетит также играет свою роль, и нижняя часть слоя магнетита, находящаяся в контакте с металлом, переходит в раствор как растворимая закисная соль железа (непосредственное воздействие привело бы к образованию смеси солей двухвалентного и трехвалентного железа). Наличие трещин в окалине, допускающих проникновение кислоты к поверхности раздела между металлом и окисью, вероятно, имеет важное значение для быстрого травления. Это обстоятельство подчеркивалось рядом авторов [24].

В лучшем случае удаление окалины со стали по этому механизму представляет собою медленную операцию. В то время, пока оператор ждет отделения окалины с наиболее «трудных» участков, кислота разрушает металл на участках, уже освобожденных от окалины.

Трехфазная окалина на сталях, подвергавшихся обработке при температуре выше  $570^{\circ}\text{C}$  с последующим охлаждением на воздухе, удаляется быстрее, так как воздействие кислоты на нижний слой происходит скорее; тесная смесь магнетита и железа может способствовать более интенсивной работе упоминавшегося выше элемента вследствие большой площади поверхности раздела железо | магнетит; в подобном случае обе фазы переходят в рас-

твор кислоты как растворимые закисные соли железа. Вся неразложившаяся закись железа подвергается медленному непосредственному растворению и, согласно Энгелю и Гарберу [24], быстрой электрохимической коррозии; точка зрения Гарбера относится главным образом к окалине на стальной полосе.

**Нежелательные последствия травления в кислоте.** Независимо от того, происходит ли удаление окалины легко или медленно, между металлом и кислотой всегда происходит реакция, которая может вызвать шесть нежелательных последствий, а именно:

1. Разрушение ценного металла.
2. Шероховатость поверхности (это имеет особое значение, если для удаления следов ржавчины, возникающей при хранении шлифованных поверхностей, применяется травление, так как последующая шлифовка поверхности связана со значительными расходами).
3. Излишний расход кислоты.
4. Выделяющийся водород, несущий брызги кислоты, распространяется в атмосфере травильного цеха, что является неприятным и, вероятно, вредным для здоровья.
5. Возможность образования пузырей водорода в металле.
6. Возможность водородного растрескивания во время травления или в последующем, когда деталь находится под нагрузкой.

**Преимущества катодного травления.** Из перечисленных выше шести нежелательных последствий травления первые три связаны с воздействием на металл, а последние три — с выделением водорода. Если вместо простого погружения в кислоту сталь сделать катодом, что достигается путем наложения э. д. с. от внешнего источника тока, первые три последствия смягчатся (так как коррозия местных анодов тормозится, если вся поверхность в целом является катодной), но три последних последствия могут усилиться; наличие мышьяка или селена в особенности усиливает два последних из перечисленных последствий. При применении «катодного травления» следует обращать особое внимание на чистоту кислоты.

Однако добавление к кислоте следов соли олова дает возможность достижения всех преимуществ катодного травления без его недостатков, благодаря осаждению на поверхности металла, освобожденной от окалины, тонкого слоя металлического олова; этот слой вследствие высокого перенапряжения на олове не только препятствует выделению пузырьков водорода, но, кроме того, создает барьер, через который не может пройти атомарный водород; это не допускает проникновения атомарного водорода в сталь и предотвращает два последних перечисленных последствия. Более того, так как олово обладает высоким перенапряжением водорода, ток, приходящийся на выпуклые части деталей с неровной поверхностью, отклоняется к более глубоким участкам детали, как только первые будут покрыты пленкой олова. Это способствует удалению окалины в глубоких частях детали. На этом основан процесс Балларда—Данна, который применяется в автомобильной промышленности.

Основные аноды могут быть из кремнистого чугуна, но используются также оловянные аноды для поддержания требуемого содержания олова в ванне. Описание этого процесса было дано в литературе [25].

Одно время предлагалось использовать для этой цели свинец вместо олова, но, вероятно, это было бы нерационально, так как следы свинца в ванне для катодного травления могут вызвать хрупкость стали [26].

**Преимущества анодного травления.** В то время как катодное травление способствует предотвращению первых трех нежелательных последствий и (в отсутствие олова) может способствовать последним трем последствиям, анодное травление оказывает обратное влияние, так как оно эффективно предотвращает выделение водорода и поступление его в металл; с другой стороны, некоторые методы анодного травления увеличивают разрушение

металла и образование шероховатой поверхности и, возможно, также расход кислоты. Однако если сталь быстро становится пассивной, разрушение металла может быть уменьшено до минимального. Технические условия DTD 901C рекомендуют анодное травление в серной кислоте, разбавленной двойным объемом воды, плотностью тока  $11,0 \text{ а/дм}^2$ . Эти условия (что доказываются обильным выделением кислорода) вызывают быструю пассивацию; очевидно на чистой стали потеря металла весьма мала.

Если необходимо удалить прокатную окалину, то, по-видимому, «подкоп» под окалину с помощью анодного травления потребует значительного разрушения металла. Возможно, анодное травление применяется чаще для обработки поверхностей уже после удаления прокатной окалины пескоструйной обработкой или каким-либо другим механическим процессом; целью такого анодного травления является подготовка поверхности под гальванические покрытия. Этот процесс широко применяется для обработки легированных сталей с высокой прочностью. Пригодность его для обработки сталей с очень высокой прочностью вызывает некоторые сомнения: опасаются, что этот способ обработки может снизить сопротивление усталости (вероятно, вследствие разрушения поверхностных слоев, несущих благоприятно влияющие на сопротивление усталости напряжения сжатия). Необходимость удаления «грязного» шлама после анодной обработки (возможно, проволочной щеткой) представляет собою в практических условиях определенный недостаток. В некоторых случаях вместо анодного травления для подготовки поверхности к гальваническому покрытию применяется очистка струей воды, содержащей мелкий глинозем (окись алюминия) во взвешенном состоянии (этот процесс получил неправильное наименование «хонингование паром»).

Одно время стальные детали перед никелированием подвергались анодному травлению в ваннах, содержащих хромовую кислоту. В процессе Лабана детали, подлежащие травлению, подвергают анодной обработке в 30%-ной (по объему) серной кислоте, содержащей около  $22,5 \text{ г/л}$  двуххромовокислого калия; вначале плотность тока составляет  $10,8 \text{ а/дм}^2$ , но по мере пассивирования стали плотность тока понижается. Сталь, выходящая из ванны, имеет матовую атласную поверхность, являющуюся хорошей основой для последующего никелирования. Кислород, выделяющийся при пассивировании детали, оказывает очищающее воздействие. По-видимому, этим предотвращается выделение водорода на катоде [27].

**Возможности кислот, обладающих окислительными свойствами.** Удивительно, что простое погружение в кислоту, обладающую окислительными свойствами, которое вызывает травление поверхности без введения в металл водорода, не имеет широкого применения для предотвращения вредного влияния водорода; при этом методе травления нет необходимости в использовании внешней э. д. с. и отсутствует опасность, могущая возникнуть при присоединении металлических деталей к цепи электрического тока. Однако в практических условиях любая кислота, обладающая окислительными свойствами, или смесь кислот имеют определенные недостатки. Например, азотная кислота нежелательна вследствие выделения газов и воздействия на кожу. Однако эта кислота применялась в одном случае, когда было установлено, что травление хомутов рессор в соляной или серной кислоте с последующим электролитическим лужением вызывает хрупкость.

Эта проблема была решена травлением азотной кислотой с последующим горячим лужением [28].

Если азотная кислота считается нежелательной, возможно использование серной кислоты, содержащей окислитель. В Японии при обработке сталей с высоким содержанием хрома успешные результаты дает соляная кислота, содержащая двуххромовокислый калий, хотя опасность применения бихромата в связи с тем, что он является катодным стимулятором и анодным ингибитором, вполне осознана [29].

**Применение замедлителей.** Для предотвращения указанных шести нежелательных последствий наиболее широко применяется способ, заключающийся в добавке в ванны с серной или соляной кислотой вещества, ограничивающего воздействие на металл, но допускающего разрушение или отделение окисной пленки.

Подобные вещества обычно называются «ингибиторами», но они не снижают скорости коррозии до такой степени, чтобы полностью оправдать это название, а только уменьшают ее до допустимых пределов, учитывая, что время погружения в травильную ванну сравнительно невелико. Вероятно, более подходящим будет термин «замедлитель».

Замедлители, как правило, используются в обычных травильных кислотных ваннах без применения тока. Но Маху рекомендует сочетание замедлителя и катодного тока как наиболее экономичный процесс; требуемая сила тока значительно ниже, чем при отсутствии замедлителя, а требуемая концентрация замедлителя значительно ниже, чем при отсутствии тока. Подобное сочетание предотвращает основной недостаток обоих методов — опасность водородной хрупкости, связанную с катодной обработкой при высоких плотностях тока, и потерю времени, связанную с наличием замедлителей; некоторые из замедлителей значительно задерживают удаление окалина. Плотность тока может быть в 100 раз меньше, чем при отсутствии замедлителя, а концентрация замедлителя в 10 раз меньше, чем требуется при отсутствии тока [30].

Если единственной целью замедлителя является уменьшение разрушения металла и расхода кислоты, то возможно применение любого вещества, препятствующего одной из основных стадий процесса коррозии (независимо от того, воздействует ли оно на анодную или катодную реакции). В действительности имеется большое количество веществ, значительно снижающих скорость коррозии; к их числу относятся многие дешевые и хорошо известные вещества, такие, как клен, желатин и черная патока. Однако в практических условиях от замедлителя требуются дополнительные свойства. Простое уменьшение общей коррозии, т. е. суммарного выделения водорода, недостаточно; необходимо в основном уменьшить ту часть водорода, которая входит в металл и вызывает вспучивание или растрескивание.

Замедлитель, который замедляет вторую стадию катодной реакции, не оказывая влияния на ее первую стадию или на анодную реакцию, по многим причинам принесет больше вреда, чем пользы; он вызовет возрастание концентрации атомарного водорода и, таким образом, будет способствовать диффузии водорода в металл.

Моррис (стр. 366), изучая влияние различных присадок, замерял по отдельности водород, выделяющийся в виде газа, и водород, диффундировавший через металл; он показал, что добавление присадки к кислоте не всегда оказывает одинаковое влияние на эти две величины. Другие исследователи сообщают об аналогичных результатах. Добавление клея значительно уменьшает количество выделяющегося из травильной ванны водорода в виде газа, но оказывает лишь незначительное влияние на опасность растрескивания [31].

Прежде в продаже было много торговых типов замедлителей, которые не отвечали предъявляемым требованиям. В 1948 г. Цаппфе и Хаслем испытывали 14 так называемых «ингибиторов», включая наиболее широко применявшиеся в то время. Они нашли, что 11 ингибиторов увеличивали хрупкость нержавеющей стали и ни один из 14 ингибиторов не обеспечивал значительного снижения хрупкости; однако при обработке малоуглеродистых сталей некоторые испытанные реагенты обеспечили значительное улучшение [32].

Некоторые препараты, применяемые в настоящее время в качестве замедлителей, представляют собой органические вещества, содержащие азот и серу; вероятно, эти полярные атомы способствуют присоединению молекул к металлу в тех точках, в которых в противном случае была бы осуществлена

какая-то важная стадия коррозионного процесса. Можно предположить, что наличие двух полярных групп обеспечивает лучшее присоединение, чем одна группа, однако не все согласны с этой точкой зрения. Во всяком случае может возникнуть вопрос относительно того, не будут ли две группы азота оказывать такое же воздействие, как одна группа азота и одна группа серы; ответ, возможно, заключается в том, что два различных элемента обеспечивают присоединение в различных по своему характеру участках. Имеющиеся в настоящее время в продаже патентованные замедлители содержат такие соединения, как диортотолуилтиомочевина или дигидротиомортотолуидин. Эффективное воздействие оказывают также соединения, содержащие азот в кольце, подобно хинолину и его производным.

Интерес представляют замедлители со слабой растворимостью, в связи с чем эффективность их действия за пределами определенного минимального количества, обеспечивающего полное покрытие, почти не зависит от количества, добавленного к ванне. Эти замедлители исследовались Дженин, который изучал также влияние добавки замедлителя к эмульгатором; это улучшает ингибирующее воздействие альдегидов, но снижает эффективность меркаптанов [33].

Замедлители добавляются также к кислоте, используемой для удаления ржавчины, известковой накипи и других веществ с трубопроводов, котельных труб и т. д. После удаления ржавчины из водопроводной системы иногда после обработки «ингибированной» кислотой применяется раствор цемента, который образует эффективное защитное покрытие. Для очистки стали, цинка и оцинкованной стали в качестве замедлителя иногда применяют хинолин [34].

**Теория замедлителей.** Механизм воздействия замедлителей явился предметом дискуссии. Общеизвестно, что они связываются с поверхностью, вероятно, посредством атома азота или серы. Согласно одной точке зрения, присоединившиеся молекулы, отходящие от поверхности металла подобно щетине на щетке, препятствуют легкому восполнению израсходованной кислоты на поверхности металла, так что кислота истощается и воздействие замедляется. Согласно другой точке зрения, молекулы, являющиеся наиболее эффективными замедлителями, при присоединении с помощью полярного атома или атомов располагаются в плоскости поверхности и каждая молекула закрывает значительную часть поверхности; испытания анилина и его алкильных производных показали, что по мере удлинения боковой цепи эффективность замедлителя повышается.

Мани и его сотрудники при использовании диаминов и триаминов с прямой целью достигли очень хорошего замедляющего действия. Увеличение длины и числа цепей, присоединенных к азоту (до трех), улучшало результаты. Несмотря на это, некоторые весьма небольшие молекулы могут действовать как замедлители; характерным примером, как указывал Батта, является формальдегид.

Некоторые специалисты считают, что молекулы замедлителя присоединяются в точках, на которых в противном случае имела бы место катодная или анодная реакция. В прошлом исследователи часто придерживались точки зрения, что замедлитель препятствует катодной реакции и не исключена возможность, что прежде, когда большее значение придавалось предотвращению разрушения металла, чем поглощению водорода, некоторые применявшиеся вещества действительно оказывали подобное действие. Большинство применяемых в настоящее время замедлителей, по-видимому, в основном препятствуют анодной реакции, хотя обычно они в некоторой степени замедляют также и катодную реакцию. К этому заключению пришли Хор и Холлидей после исчерпывающего электрохимического исследования соединений, являющихся эффективными замедлителями. Основным методом, применявшийся Хором для отличия анодных ингибиторов от катодных, заклю-

чается в наблюдении за смещением потенциала, вызываемым добавлением замедлителя к кислоте, в которой находился образец железа; смещение в положительном направлении указывает на анодный тип ингибитора, а смещение в отрицательном направлении — на катодный характер ингибитора; причины этого показаны на фиг. 156 (стр. 787). Их статьи заслуживают изучения [35].

К числу других важных статей, причем некоторые из них выражают противоположные точки зрения, относятся статьи [36].

С первого взгляда кажется, что согласно теории идеальным является такой замедлитель, который препятствует первой ступени катодной реакции, так как это не мешает растворению окисла окалины (непосредственному или восстановительному) и в то же время ведет к определенному уменьшению воздействия на металл, а также суммарного образования водорода как «выделившегося», так и «диффундировавшего». Однако это требование может быть недостижимо<sup>1</sup>. Во всяком случае можно ожидать хороших результатов от замедлителя, оказывающего достаточное влияние на анодную реакцию и допускающего протекание этой реакции с такой скоростью, чтобы уравновесить желательную катодную реакцию (восстановительное растворение магнетита или окиси железа или восстановительное растворение магнетита и окиси железа), но не с такой скоростью, чтобы уравновесить нежелательную катодную реакцию (образование водорода); по-видимому, в этом заключается механизм действия замедлителей, применяемых в настоящее время.

Работа, проведенная в Италии, выявила важное обстоятельство, заключающееся в том, что некоторые замедлители, кроме подавления воздействия на металл, ускоряют воздействие на окиси. Это обстоятельство должно учитываться при определении относительных преимуществ замедлителей. Полезная информация относительно поведения различных соединений тиомочевины, аминов и изотиоцианатов в отношении металлов и окислов была представлена Л. Кавалларо и Л. Феллони [38].

Некоторые торговые типы замедлителей содержат пенообразователи: пена, воздействуя как завеса, уменьшает поступление брызг кислоты в атмосферу; кроме того, она собирает шлам и частицы отделившейся окалины; однако, если требуется наблюдать за изделиями во время процесса, следует применять раствор без пенообразователей.

Многие исследователи рекомендуют вводить в травильную ванну, кроме замедлителей, смачивающие добавки; некоторые из них сами по себе обладают ингибирующими свойствами (например, натриевая соль алкилсульфамидоуксусной кислоты  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}\text{SO}_2\text{NHCH}_2\cdot\text{COONa}]$ ). Эта соль при удалении деталей из ванны и сушке на воздухе препятствует образованию ржавчины. Иногда применение смачивающей добавки способствует распространению коррозии на большую поверхность, препятствуя таким образом возникновению точечной коррозии.

Этот способ рекомендуют К. Хагер и М. Розенталь [39]; см. также работу [40].

На стр. 590 указывается, что соли олова замедляют воздействие кислот на сталь путем связывания сероводорода, который может образовываться из сульфидов в стали и действовать как стимулятор анодной реакции. При-

<sup>1</sup> Если мы примем точку зрения, заключающуюся в том, что во время образования на катоде водорода в отсутствие замедлителя вторая стадия определяет скорость процесса и что эта вторая стадия не представляет собой соединения пар атомов с образованием молекул, а что происходит разряд водородных ионов на поверхности, закрытой в значительной степени атомами водорода,



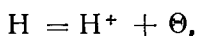
тогда любой замедлитель, препятствующий протеканию первой стадии (т. е. процессу разряда), вероятно, также будет препятствовать протеканию второй стадии [37].

менение двухлористого олова в качестве замедлителя травления исследовалось в лабораторных условиях.

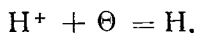
Наиболее удовлетворительные результаты были получены при наличии в 7%-ной (по весу) серной кислоте при 80° С 0,05%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,025% желатина и 0,05% крезолсульфокислоты (препятствующей окислению) [41].

Перечень ингибиторов, применяемых при травлении, с указанием требуемых количеств имеется в справочнике по коррозии [42].

**Удаление водорода после травления.** Если при кислотном травлении перечисленные выше меры не предотвращают поглощения водорода, значительная часть водорода выделяется из изделий при хранении; если детали могут подвергаться воздействию нагретого воздуха, выделение водорода ускоряется. Погружение в горячую воду обеспечивает более эффективное выделение водорода, чем выдержка в атмосфере горячего воздуха. Это легко объяснить. Предполагается, что водород удерживается в промежутках между атомами железа и, вероятно, может диффундировать к любой точке поверхности, но только в определенных точках создаются благоприятные условия для объединения пар атомов водорода в молекулы; если некоторые подобные точки блокированы вследствие адсорбции таких ядов, как, например, мышьяк или селен, то значительно задерживается выделение водорода в виде газа. Если же поверхность погружена в воду, атомы водорода могут перейти в жидкость в любой точке в виде ионов в результате анодной реакции:



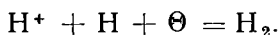
при этом электрон используется в точках, каталитически благоприятных для катодных реакций



за которой следует



или



В горячей воде молекулярный водород образуется в нескольких подходящих точках и это создает возможность выхода атомов водорода в виде ионов на большей части поверхности.

Слейтер подчеркивает, что в отношении удаления водорода погружение в воду при температуре 100° С дает лучшие результаты, чем выдержка на воздухе при 100° С [43].

Если для удаления водорода применяется воздушная ванна, то ее температура должна быть значительно выше 100° С. Однако вместо попыток удаления водорода после его проникновения в металл гораздо лучше предотвратить его проникновение, так как, совершенно очевидно, что удаление водорода не может исправить вызванные им механические повреждения. Например, в случае высокопрочных сталей растрескивание может начаться уже в правильной ванне и, очевидно, после появления трещины последующее удаление водорода не может исправить этот дефект. Возможно, что в отношении высокопрочных сталей лучше всего не применять простого погружения в кислоты, не обладающие окислительными свойствами, а использовать анодное травление (с соблюдением соответствующих мер для предотвращения поглощения водорода при удалении изделия для промывки) или травление в кислоте с окислительными свойствами. Эти вопросы, при особом внимании к травлению пружинной стали, рассматриваются Джексоном [44].

**Возможность поглощения водорода при нанесении гальванических покрытий.** Считают, что нанесение гальванического покрытия на стали, в особенности на высокопрочные легированные стали, не относящиеся к нержавеющим, увеличивает опасность водородного растрескивания. Это относится главным образом к кадмированию, но нельзя с уверенностью сказать,



что весь водород, содержащийся в кадмированных деталях, введен во время нанесения покрытия. Имеются некоторые доказательства того, что наличие небольшого количества соли кадмия в ванне для катодного травления увеличивает количество поглощаемого водорода. Точно так же, если следы цинка проникли в щелочную ванну для предварительной очистки деталей, то это может увеличить возможность возникновения хрупкости после цинкования; по-видимому, цинк, отравляя участки, на которых атомарный водород может переходить в молекулярный, способствует проникновению водорода в сталь. В подобном случае гальванический процесс не оказывает отрицательного влияния; после установления истинной причины возникновения хрупкости можно найти пути для предотвращения загрязнения ванны.

Когда деталь после травления поступает в ванну кадмирования, то в самом начале может иметь место поглощение сталью некоторого количества водорода; однако отложение на всей поверхности тонкого слоя кадмия будет, по-видимому, препятствовать проникновению атомов водорода в сталь. Если же, однако, в результате неправильного способа травления стальная деталь, поступающая в гальваническую ванну, уже содержит водород, кадмиевое покрытие будет препятствовать выделению этого водорода. В этом случае гальваническое покрытие увеличивает опасность разрушений, вызываемых водородом. Вероятно, однако, это происходит только при относительно большой толщине кадмиевого покрытия. По-видимому, наиболее правильным было бы не исключать гальваническое покрытие, но усовершенствовать методы травления или отказаться от травления совсем и применять «хонингование паром» (см. стр. 374) с последующим анодным травлением и электрополировкой. Несколько вариантов этих методов имеют промышленное применение, главным образом для высокопрочных легированных сталей, не относящихся к нержавеющей, и обычно (но не всегда) дают эффективные результаты. Если подготовка поверхности заключается в обработке твердым порошком, находящимся во взвешенном состоянии в воде, нельзя забывать о возможности образования водорода в результате воздействия воды на поверхность, не имеющую окисной пленки.

В отношении малоуглеродистой стали или даже легированных сталей со средней прочностью, не относящихся к нержавеющей, кадмирование, по-видимому, не является опасным при условии применения надлежащих условий травления. Однако сообщались случаи, когда болты из низколегированных сталей, подвергавшиеся термообработке для получения высокой прочности и последующему кадмированию, в условиях эксплуатации разрушались. Нередко высокоуглеродистые стали после кадмирования подвергаются термообработке для удаления водорода, но, как указывается ниже, это не всегда дает успешные результаты. Вызывались опасения относительно того, что нагрев может вызвать вспучивание покрытия, однако, по-видимому, при хорошем сцеплении вспучивание не имеет места. Плохое сцепление вызывается некоторыми торговыми марками смазок, используемыми при штамповке и прессовании, удаление которых затруднительно [45].

Общепризнано, что по сравнению с другими ваннами некоторые кадмиевые ванны обеспечивают большую безопасность, по крайней мере при гальваническом методе покрытия высокопрочных легированных сталей; в отношении малоуглеродистых сталей разница между покрытиями, по-видимому, небольшая. Цаппе и Хаслем покрывали малоуглеродистую сталь в трех различных ваннах для кадмирования и пяти различных ваннах для цинкования. Во всех случаях малоуглеродистая сталь после покрытия обнаруживала удовлетворительное сопротивление изгибу; покрытие вызывало меньшую хрупкость, чем катодное травление или простое травление кислотой. Однако гальваническое покрытие вызывало значительную хрупкость нержавеющей стали,

в некоторых случаях даже большую, чем травление; кислые ванны цинкования вызывали меньшую хрупкость, чем цианистые ванны <sup>1</sup> [46].

Некоторые интересные результаты относительно поведения различных ванн для кадмирования были опубликованы в США. Было установлено, что в некоторых ваннах при высоких плотностях тока получались покрытия, не препятствующие выделению водорода при нагреве, но покрытия, полученные при низких плотностях тока, препятствовали этому выделению, и хрупкость стали сохранялась даже после нагрева. Исследования показали, что покрытия, полученные при высокой плотности тока, обладали чрезвычайно низкой плотностью, что указывало на их пористость; по-видимому, пористость давала возможность выделения водорода. Сообщалось, что добавление нитрата в стандартные цианистые кадмиевые ванны предотвращало возникновение хрупкости и что при наличии «соответствующего органического реагента» для поддержания рассеивающей и кроющей способности возможно получить без особых трудностей очень хорошие результаты [47].

Еще одно исследование, проведенное в США, дало весьма обнадеживающие результаты, которые были описаны более подробно; это облегчает выводы.

Осадки кадмия, полученные в аммиачных ваннах, содержащих такие алифатические амины, как, например, глицин и  $\beta$ -аланин (аминопропионовую кислоту), во время испытания под нагрузкой вели себя лучше; еще одна обнадеживающая ванна содержала аминобутират аммония [48].

В третьем американском процессе наносится тонкое кадмиевое покрытие, достаточно пористое, чтобы обеспечить выделение водорода при нагреве покрытого металла, после чего отлагается кадмиевое покрытие большой толщины [49].

При хромировании дело обстоит иначе, чем при кадмировании. Отложение хрома на катоде без введения большого количества водорода является невозможным. Обычно считается, что осадок, отлагающийся вначале на катоде, является не хромом, а нестабильным гидридом, на что указывает работа Снейвли. Однако постепенно часть водорода перемещается в сталь, оставляя атомы хрома на больших расстояниях друг от друга, чем в случае стабильного хрома; иными словами, в покрытии развиваются напряжения растяжения. Снейвли установил, что для получения хрома, свободного от напряжений, требуется обжатие на 15%. Трудно выправить это положение методами, дающими эффективные результаты для непокрытой стали.

Леви считает необходимым для восстановления исходного «сопротивления изгибу» производить нагрев хромированной стали до температуры выше 400° С. Причина того, что нагрев хромированной стали в интервале температур, пригодных для удаления водорода из протравленной стали, не обеспечивает удаления водорода, заключается в том, что в первом случае значительная часть водорода, вместо выделения в атмосферу, проникает в сталь. Для удаления этого водорода из стали необходим нагрев до относительно высоких температур (вероятно, 490° С). Эксперименты, проведенные Леви с использованием спектрографа, показали, что при температурах примерно до 350° С нагрев вызывает только выделение водорода из хрома (но не из стали), что, вероятно, даже ухудшает положение. Наблюдения Леви могут объяснить результаты, полученные Хаммондом и Вильямсом (см. стр. 664); эти исследователи для снятия растягивающих напряжений и обеспечения тем самым высокого сопротивления усталости считали необходимым нагревать хромированную сталь до температуры выше 440° С [50].

**Удаление окалины в расплавленном едком натре.** Несколько методов удаления окалины со стали заключается в ее восстановлении до металлического состояния в расплавленном едком натре. Один метод, разработанный

<sup>1</sup> Возможно, что цианид является ядом для реакции  $H \rightarrow H_2$ .

Тейнтоном, заключается в том, что сталь делают катодом с помощью внешней э. д. с. Однако применение гидрида натрия не требует присоединения к электросети и облегчает проведение процесса.

Для удаления окалины детали просто погружают в расплавленный едкий натр, содержащий около 2% гидрида натрия, при температуре 350—370° С; гидрид может быть приготовлен на месте на вспомогательной установке непосредственным соединением металлического натрия и водорода; в практических условиях вместо водорода может быть более удобно применять расщепленный аммиак (стр. 77). Приставшая к поверхности стали окалина восстанавливается до металла в виде легко отстающего порошка или чешуек (если сталь содержит хром, то продукты восстановления могут содержать окисел хрома более низкой валентности). Процесс восстановления протекает быстро и в некоторых случаях заканчивается в течение одной минуты, после того, как деталь достигла температуры ванны. В соответствующее время деталь удаляют, дают стечь расплаву и затем ее охлаждают в холодной воде, так что выделяющийся пар удаляет большинство рыхлых продуктов восстановления, хотя для их полного удаления может потребоваться струя воды высокого давления. Нередко за этим следует погружение в фосфорную кислоту.

При этом необходимы соответствующие защитные меры (экраны, очки и защитная одежда). По-видимому, при применяющихся температурах не происходит поглощения водорода, сталь не становится хрупкой и на ней не появляются трещины. Это может вызвать удивление у тех, кто знаком со щелочным растрескиванием (стр. 417), но следует указать на то, что щелочное растрескивание не наблюдается в безводном едком натре, хотя и представляет серьезную опасность в случае растворов концентрацией 35—70%. Данные об удалении окалины в гидридных ваннах приведены Н. Л. Эвансом [51].

Процесс удаления окалины в расплавах, предназначенный в основном для хромоникелевых теплостойких или нержавеющей сталей, основан на действии окисляющей смеси, содержащей едкий натр вместе с азотнокислым натрием или перманганатом калия [52].

## ВИДЫ РАЗРУШЕНИЙ, ВЫЗЫВАЕМЫХ ВОДОРОДОМ

**Водородное вспучивание.** В относительно малоуглеродистых сталях атомарный водород проникает в металл и в местах, расположенных под поверхностью, превращается в молекулярный водород; развивающиеся при этом высокие давления поднимают поверхностные слои стали, вызывая образование пузырей. Иногда это происходит во время травления. В подобных случаях попытки устранения повреждения путем последующего выделения водорода являются бесполезными. Чаще вспучивание происходит во время какого-либо последующего процесса обработки стали, как, например, отжига. Если сталь подвергается горячему цинкованию или свинцеванию, то образование пузырей может иметь место во время пребывания стали в расплавленном металле; если сталь должна эмалироваться, то водород может служить причиной образования дефектного покрытия. Хуже всего то, что вспучивание может произойти в условиях эксплуатации.

В одной из первых статей Эдвардс отождествлял места выделения водорода высокого давления с включениями окиси или, возможно, сульфидов. Это было подтверждено многими наблюдателями в дальнейшем. Раковины также могут служить местами скопления газа. В некоторых случаях на листе могут наблюдаться расположенные вдоль линии включения, соединенные между собой узкой трещиной. Пузыри располагаются вдоль подобной линии. Вообще, пузыри могут начинать образовываться, по-видимому, только у включений или полостей вблизи поверхности.

Не установлено, что образует места скопления газа — включения сами по себе или связанные с ними полости. Неметаллические включения могут образовывать раковины при прокатке, так как вязкость их ниже вязкости металла и при прокатке они могут недостаточно сплюснуться для поддержания контакта со сталью во всех точках. Они могут даже раскалываться, что приводит к появлению щелей между образовавшимися частицами. Кроме того, образование раковин может иметь место во время литья. Часть раковин заваривается при прокатке и может не приниматься во внимание.

Раковины, покрытые неметаллическими включениями, могут не поддаваться сварке. Скорее всего, они образуют места скопления газов. Во всех подобных случаях включения являются исходной точкой образования пузырей, главным образом, вследствие расположения вблизи них пустот.

Теоретически включения, состоящее из вещества, не имеющего сцепления с металлом, может явиться исходным местом для образования газового пузыря даже при отсутствии связанной с ним полости, так как в подобных случаях для отделения стали от включения не требуется никакой работы, кроме работы деформации. Таким образом, нельзя с уверенностью утверждать, что возникновение газовых пузырей у включений объясняется наличием пустот. Однако несомненно, что вещество, образующее включения, оказывает определенное влияние. Поэтому желательна дальнейшая работа для определения «безопасных» и «опасных» включений. Рекомендуется по этому вопросу ознакомиться с литературой [53]. Деформация включений при механической прокатке исследовалась Пикерингом<sup>1</sup> [54].

**Водородное растрескивание.** Как указывалось выше, детали из высокопрочных сталей (сталей с высоким содержанием углерода, или легированных сталей, не относящихся к нержавеющей) в некоторых случаях подвержены в травильных ваннах значительному растрескиванию. Последующая термообработка для удаления водорода не может вернуть стали ее исходное состояние. Если обычно при эксплуатации детали не растрескиваются, то наличие водорода может послужить причиной возникновения хрупкости, и под действием нагрузки детали не деформируются, а растрескиваются. Если образование трещины началось, то диффузия в нее водорода может поддерживать высокое давление и обусловить распространение трещины; это можно легко понять, но причина, определяющая исходные точки возникновения трещин, не вполне выяснена.

Возможно, что во многих материалах безобидные микротрещины часто остаются незамеченными, в особенности в высокопрочных материалах, и являются результатом напряжений, вызванных в процессе изготовления, при закалке или сварке. При отсутствии водорода распространение трещин происходит только до такой точки, за пределами которой энергия активации, требуемая для дальнейшего распространения трещины, превышает уменьшение энергии деформации, вызванной подобным распространением; в этой точке растрескивание прекращается. Если же в микротрещине образуется водород высокого давления, то ее распространение может продолжаться бесконечно и растрескивание становится реальной угрозой; в подобном

<sup>1</sup> Пикеринг указывает на то, что образование полости на концах включений во время прокатки зависит от способности металла течь в отверстия, образовавшиеся (по крайней мере, на мгновение) при разрыве включений; более вероятно, что это происходит при более низких, а не при более высоких температурах прокатки, и при наличии хрупких, а не пластичных включений. Он соглашается с тем, что нет необходимости объяснять повреждения, вызываемые водородом, наличием полостей значительных размеров и указывает на то, что скопление дислокаций в действительности представляет собою полости атомного масштаба, а поверхность раздела между включением и окружающим металлом может рассматриваться как тонкая полость значительных размеров, так как не имеется доказательств когерентности поверхности раздела. В частицах шлака (в особенности основного шлака) может содержаться больше водорода, чем в окружающей стали. Эти частицы могут образовывать источник скопления водорода, расположенный достаточно близко к полостям [55].

случае направление растрескивания определяется направлением напряжений (внутренних и приложенных), но усилие, требуемое для появления разрыва в металле, в основном создается водородом; вблизи от сварного шва сварочные напряжения определяют направление растрескивания.

Распространение трещин будет продолжаться только при диффузии водорода из окружающего металла в полость. Для этого требуется время, в особенности при низких температурах. Таким образом, влияние водорода на прочность металла, определяемую механическими испытаниями, зависит в значительной степени от характера испытания; влияние водорода является ярко выраженным во время испытаний с низкими скоростями деформации, однако оно почти отсутствует при испытаниях на удар, так как промежуток времени недостаточен для требуемой диффузии водорода. По той же причине водород не оказывает влияния при испытаниях, проводящихся при низких температурах (например,  $-110^{\circ}$ ), когда диффузия незначительна даже при низкой скорости деформации. Водород оказывает очень малое влияние на механические свойства стали при весьма высоких скоростях деформации, но значительно повышает хрупкость при низких скоростях; упругая деформация не меняется, но чувствительность к вибрации уменьшается [56]<sup>1</sup>.

Интересные исследования истинных кривых напряжение — деформация были проведены на стали, насыщенной водородом в кислотной ванне, в которую было добавлено несколько капель раствора фосфора в четыреххлористом углероде для «отравления» второй стадии катодной реакции. При содержании только  $5-6 \cdot 10^{-4}\%$  водорода пластичность (измерявшаяся по относительному удлинению) понизилась до минимума, но увеличение содержания водорода не оказывало дальнейшего влияния. Хрупкость была максимальной при низких скоростях деформации и понижалась по мере увеличения скорости деформации.

Как указывалось выше, испытание на удар не дало доказательств охрупчивания [58].

По-видимому, переход атомарного водорода (скопившегося в промежуточных участках решетки) в молекулярный водород (у трещин) происходит главным образом после приложения деформирующей нагрузки. Поэтому изгибающее усилие приводит не к получению плавно изогнутой детали, а к разрушительному растрескиванию. Однако некоторые специалисты приписывают водородную хрупкость водороду, ранее находившемуся под высоким давлением в трещинах или, возможно, у стыков «мозаичных блоков» или субзерен; некоторые из этих теорий предполагают наличие молекулярного водорода в подобных участках. Заслуживают изучения работы [59].

То обстоятельство, что до диффузии водорода в полость и начала распространения трещины должно пройти некоторое время, было доказано измерением электрического сопротивления образцов, насыщенных водородом, покрытых кадмием, нагретых (для равномерного распределения водорода) и затем нагруженных; распространению трещины сопутствовало увеличение сопротивления [60].

Опубликованная недавно статья Трояно и др. заслуживает цитирования: «Зависимость водородной хрупкости от скорости деформации отражает изменения отрезка времени, необходимого для диффузии водорода в сильно напряженные участки. При испытании с высокой скоростью деформации время недостаточно для диффузии опасного количества водорода в участок максимальных трехосных напряжений, и хрупкость практически не наблюдается. Однако при понижении скорости деформации в высо-

<sup>1</sup> А. Коттрелл ссылается на интересное высказывание Строу по вопросу водородного растрескивания. Строу показал, что изучение процесса развития растрескивания систематически приводит к мысли об адсорбции водорода на поверхности трещины [57].

конагруженный участок может диффундировать большее количество водорода, и хрупкость повышается». Все же авторы считают, что «водородная хрупкость является только одной стороной общей проблемы разрушения» [61].

Среди превосходных французских статей по этому вопросу уже упоминались статьи Бастиена (стр. 368). Заслуживают также внимания статьи [62].

Дюфло показал, что насыщение стали водородом методом катодной поляризации вызывает образование трещин или пустот, межкристаллических и внутрикристаллических, которые вскоре можно легко обнаружить в некоторых случаях невооруженным глазом.

Иногда направление трещин соответствует направлению прокатки. Дюфло считает, что рекомбинация атомов водорода с образованием молекул происходит только в точках дефектов структуры, которые имелись до начала насыщения водородом. Он указывает на то, что при погружении крупнозернистой стали в кислоту, зерна в некоторых случаях выкрашиваются; это не происходит при катодном насыщении стали водородом. По-видимому, в первом случае при разрушении играет роль как коррозионное воздействие, так и развитие давления водорода.

Особый интерес представляют статьи Цаппфе, так как он смело выдвинул точку зрения о том, что водород был причиной многих неполадок в то время, когда подобная точка зрения не имела распространения; возможно, что иногда он в своих рассуждениях заходил слишком далеко, но читатель должен решить это сам.

Взгляды Цаппфе относительно отрицательного воздействия водорода при эмалировании упоминаются на стр. 542. Основные статьи Цаппфе указаны в литературе [63].

Интересный тип разрушения описали Белл и Салли. Оно наблюдалось на болтах из некоторых высокопрочных сталей после травления и кадмирования. Разрушение происходило в течение нескольких минут после затяжки и только тех болтов, которые подвергались травлению и кадмированию. Испытания образцов пружинных кольцевых замков, поддерживавшихся под напряжением с помощью болтов, раздвигавших концы, показали, что катодное травление в течение 30 мин. в 2,5 н. серной кислоте значительно уменьшало требуемый для разрыва изгиб. Выдержка в течение 115 час. при комнатной температуре в значительной степени восстанавливала исходные свойства. Экспериментаторы приписывали растрескивание постепенному росту давления внутри несплошностей в решетке вследствие постепенной диффузии атомарного водорода к этим точкам и образования молекулярного водорода. Однако они считают, что атомарный водород, содержащийся в междоузлиях решетки, также оказывает непосредственное воздействие на сцепление. Заслуживают изучения статьи [64].

Катодная обработка в чистой серной кислоте не оказывает влияния на способность стальных листов к штамповке, но наличие селена или мышьяка значительно ухудшает эту способность. Сероводород оказывает значительно меньшее действие [65].

**Другие источники водорода в стали.** Травление не является единственным процессом, который может ввести водород в сталь. Некоторое количество водорода может поступить на сталелитейных заводах из атмосферы печи; значительный захват водорода может произойти при сварке, в особенности при наличии влаги в обмазке сварочного электрода или же при содержании в обмазке целлюлозы или глины; нагрев электрода перед использованием может удалить свободную, но не связанную воду. По-видимому, водород является причиной образования полостей, которые являются одним из наиболее серьезных недостатков сварки. Цаппфе считает, что подобные полости при сварке эквивалентны пустотам в отливках и поковках, которые он также приписывает водороду [66].

Современные взгляды относительно роли водорода в дефектах сварки и преимуществ электродов с низким содержанием водорода рассматриваются Коттреллом [67].

Широкое распространение имеет точка зрения, заключающаяся в том, что отрицательное воздействие водорода вблизи сварных швов объясняется не образованием чрезвычайно высоких давлений газа в полостях, а скоплением дислокаций в атмосфере водорода таким образом, что упругая деформация становится невозможной. Атомарный водород из различных источников оказывает одинаковое воздействие, и результат, возникающий из-за трех возможных путей введения водорода (в печи, при сварке и при травлении), может быть аддитивным. Это обстоятельство иногда не учитывается. Вероятно, все же необходимо делать различие между подвижным и неподвижным водородом (стр. 364). Таким образом, общее содержание водорода, определенное аналитически, может оказаться ненадежным показателем склонности к водородному разрушению.

Вполне вероятно, что значение водорода, который вводится в металл при изготовлении стали, как фактора, играющего роль в последующем растрескивании, преувеличивалось. Этот вопрос рассматривается в статьях [68].

Несмотря на это нельзя пренебрегать зависимостью между содержанием водорода и образованием так называемых «волосовин» или «флокенов».

По этому вопросу высказывалось много точек зрения, однако истолкование, представленное в сжатом виде Хаддлом в 1942 г. при обсуждении статьи Эндрю и других, все еще заслуживает внимания. Он указывал на то, что водород, подобно марганцу, является карбидным стабилизатором, и пока он содержится в более или менее значительном количестве в металле, он способствует сохранению аустенита при охлаждении стали со скоростью, которая (при отсутствии такого стабилизатора) вызывает полное превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$  в обычном температурном интервале; доказательство подобной стабилизации было приведено Эндрю. Хаддл подчеркивал также то обстоятельство, что растворимость водорода в  $\gamma$ -железе значительно выше, чем в  $\alpha$ -железе, следовательно, если сталь, содержащая водород, охлаждается с температуры печи таким образом, что в стали остается какое-то количество аустенита, то водород, требуемый для стабилизации этого аустенита, может выделяться или медленно, диффундируя наружу во время хранения, или с более высокой скоростью, во время последующего нагрева. В какой-то точке аустенит, ничем более не стабилизируемый, перейдет в мартенсит; из последнего — в связи с его неспособностью задержать большую часть водорода в твердом растворе — внезапно выделится водород и образующиеся напряжения совместно, возможно, со сварочными напряжениями могут вызвать растрескивание. Приложенное напряжение также может вызвать переход аустенита в мартенсит с последующим выделением водорода и растрескиванием. После 1942 г. были описаны случаи, когда волосовины и аналогичные дефекты образовывались в стали после обработки, при которой сталь не проходила через точку превращения  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ ; но последняя работа Кумара и Кворелла подтверждает то обстоятельство, что водород в некоторых сталях может оказывать заметное влияние на образование мартенсита, понижая температуру, при которой происходит указанное явление, на 50° С, хотя, когда это превращение, наконец, происходит, оно сопровождается «резко выраженным взрывом» и заканчивается скорее, чем в контрольных образцах, обработанных в азоте. Читатель может изучить экспериментальные результаты и сравнить точки зрения по оригиналам статей [69].

Хобсон считает, что обычно применяемый на сталелитейных заводах метод медленного охлаждения в литейных канавах сутунок легированной стали таким образом, чтобы дать возможность водороду выделяться, является рациональным и в значительной степени предотвращает образование волосовин. Однако он указывает на то, что при температурах ниже 150° С диффу-

зия водорода чрезмерно замедляется и высказывает предположение, что продолжение медленного охлаждения при температуре ниже  $100^{\circ}\text{C}$  почти не имеет практической ценности [70].

**Водородные разрушения на нефтяных промыслах.** При добыче так называемых «сернистых нефтей» сопровождающая нефть вода обычно содержит сероводород. Нередко на наружной поверхности нефтепроводов, резервуаров и другого оборудования обнаруживаются пузыри, образовавшиеся под воздействием водорода, возникшего на внутренних поверхностях в результате реакции с сероводородом. На малоуглеродистых сталях это выражается в образовании пузырей, а на более прочных материалах, как например, легированных сталях, это может послужить причиной значительного увеличения хрупкости; растрескивание пружин может быть серьезной проблемой. Этот вопрос рассматривается в статьях [71].

В докладах симпозиума выражено несколько различных точек зрения относительно причин неполадок [72]; особый интерес представляют статьи Робертсона [73].

Лабораторные исследования, описанные в работе [73], показывают, что прохождение водорода через сталь замедляется по мере повышения pH, но не прекращается полностью даже при значительной щелочности электролита, обусловленной содержанием аммиака. Более того, при содержании в щелочных растворах цианидов возможное давление водорода значительно повышается вследствие того, что удаление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в виде комплексных анионов увеличивает э. д. с. или, как предполагают Ский и его сотрудники, вследствие того, что цианиды предотвращают образование защитной сульфидной пленки.

Было исследовано несколько углеродистых сталей. Ни одна сталь не препятствовала прохождению водорода. С другой стороны, прохождение водорода и вспучивание не было обнаружено на монель-металле, никеле или нержавеющей стали как в кислых сульфидных растворах, так и в щелочных растворах, содержащих сульфид и цианид.

В статье Бредли и Данна после рассмотрения вопроса о водородных разрушениях на установке для поглощения сероводорода приводятся рекомендации для уменьшения разрушений, заключающиеся в применении в конструкции различных насосов, клапанов и других деталей из нержавеющей стали и монель-металла с использованием в некоторых местах, во избежание вредного атмосферного воздействия, алюминиевых трубопроводов и защитных труб для измерительных приборов [74].

Сероводород может служить причиной неполадок другого характера; он может образовать межкристаллитную сетку из сульфида металла, в особенности в некоторых легированных сталях. Подобное межкристаллитное ослабление может ошибочно рассматриваться как водородная хрупкость, вызываемая сероводородом. Вероятно, в нефтяной промышленности встречаются обстоятельства, при которых оба типа неполадок происходят одновременно. При высоких температурах, как, например, в каталитических установках, важное значение может иметь действительно межкристаллитное проникновение сульфида в низколегированных сталях [75].

Неполадки при добыче сернистых нефтей и другие случаи растрескивания в присутствии сероводорода послужили причиной больших дискуссий относительно того, что является их основной причиной: сероводородная хрупкость или растрескивание вследствие коррозии под напряжением; в переводе на язык электрохимии вопрос заключается в том, являются ли причиной опасные давления во внутренних полостях, создавшиеся вследствие диффузии внутрь атомарного водорода, образовавшегося в результате катодной реакции, или же анодная реакция, заключающаяся в превращении металла в сульфид вдоль границ зерен или других слабых участков и приводящая к тому, что становится возможным разрушение при напряжениях, обычно



слишком низких для разрыва. Некоторые эксперименты, проведенные в нефтяной промышленности США несколько лет тому назад, объясняют это явление образованием сульфида, но проведенные недавно широкие исследования в лаборатории Робертсона показали, почему эти доказательства не являются убедительными, и дали обоснованные аргументы в пользу того, что основной причиной является водород. Например, было показано, что различные наблюдавшиеся явления (снижение сопротивления изгибу с последующим восстановлением при хранении на воздухе) могут быть достигнуты как катодной поляризацией железа (которая не вызывает коррозию), так и погружением в раствор сероводорода (вызывающего коррозию). Наблюдавшиеся различия находятся в соответствии с водородным механизмом. Исчезновение явлений текучести и восстановление их при хранении на воздухе также подтверждает то обстоятельство, что действительной причиной является водород. Если бы причина заключалась в превращении металла в сульфид, то было бы трудно объяснить восстановление сопротивления изгибу или текучести при хранении.

Попутно Робертсон показал, что применение фосфора, растворенного в сероуглероде, в качестве «яда» для катодного наводороживания, что используется некоторыми исследователями, непригодно; сероуглерод без фосфора вызывал значительное поглощение водорода, а добавка фосфора не увеличивала это количество. Это исследование включало изучение никелевых сталей в различных состояниях (ферритном, мартенситном и аустенитном), а также нелегированного металла [76]. В отношении влияния водорода на предел текучести см. работу [77].

**Роль водорода при коррозии под напряжением.** Хотя коррозия под напряжением могла быть в некоторых случаях ошибочно приписана водородной хрупкости, возможно, что внутреннее давление водорода играет важную роль в некоторых типах разрушений, которые правильно называются «коррозионным растрескиванием», т. е. разрушений, возникающих при одновременном воздействии коррозии и напряжений, но которые не происходят, если отсутствует напряжение или коррозия. Например, водород может играть важную роль при растрескивании вблизи сварных швов на газовых заводах и даже при щелочном растрескивании котлов; эти вопросы рассматриваются на стр. 417, 627. То обстоятельство, что стали, обнаруживающие максимальное сопротивление растрескиванию под действием нитратов, сходны со сталями, устойчивыми при работе с природным газом, содержащим сероводород, поддерживает точку зрения относительно того, что растрескивание в нитратах связано с водородом. Эти стали содержат хром и алюминий [78].

**Разрушение цветных металлов, вызываемое водородом.** Водород может вызывать разрушения как стали, так и алюминия и алюминиевых сплавов. Возникновение разрушения также может происходить различными путями. Одно время водород вводился в значительных количествах при производстве сплавов плавлением скрапа, содержащего продукты коррозии, в большой степени гидроокись алюминия или гидратированную окись; вода в гидроокиси воздействовала на металл, выделяя водород; водород в значительной степени растворялся в жидком металле, но выделялся в момент разлива, вызывая образование многочисленных пустот. В настоящее время подобная пористость может быть предотвращена применением соответствующих мер, включая продувку расплавленного металла газами, как например, хлором, азотом или смесью того и другого.

Водородная пористость алюминия и рекомендации по ее предотвращению рассматриваются в работах Хансона и Слейтера [79].

В отношении растворимости водорода в расплавленном алюминии см. литературу [80], а методов определения содержания водорода в алюминии и его сплавах — работу [81]. Изменения упругих свойств алюминия, вызываемые поглощением водорода, были описаны в работе [82].

Водород может проникать в алюминий и его сплавы во время сварки, в особенности, если на толстых листах или электродах имеются гидратированные продукты коррозии.

Поглощение водорода алюминием может иметь место при травлении, но он остается вблизи поверхности. Иногда травление оказывает влияние на сопротивление усталости, но часто это может вызываться удалением благоприятно влияющих поверхностных слоев, а не поглощением водорода.

При проведении Саттоном экспериментов на образцах для механических испытаний сопротивление усталости после травления снизилось на 31%; это снижение было уменьшено до 6% применением специального способа обработки, основанного на погружении в разбавленную смесь серной и фтористоводородной кислот с последующим погружением в 50%-ную азотную кислоту. Если после травления применялось погружение в кипящую воду, понижение предела усталости было еще меньше. Подробности приведены в работах [83].

Не все рекомендуют применение для травления алюминиевых сплавов едкий натр; мнения по этому вопросу расходятся. Австралийские исследователи рекомендуют немедленно погружать детали из травильной ванны с едким натром в кипящую воду, после чего сразу подвергать их анодированию в хромовокислотной ванне [84].

В случае меди и ее сплавов водородные разрушения принимают иную форму. Если между зернами имеется закись меди, нагрев металла в атмосфере, богатой водородом, вызывает образование внутри металла водяного пара, и это служит причиной растрескивания (см. стр. 78).

Катодная обработка свинца в некоторых растворах при плотности тока выше  $10\text{--}50\text{ ма/см}^2$  может вызывать распад зерен с образованием коллоидального свинца. Одна точка зрения заключается в том, что при этом имеет место образование и разложение гидрида свинца. Работа Ангерштейна, по-видимому, доказывает, что дезинтеграция происходит только при наличии соли щелочного или какого-либо другого металла, образующего нестабильный сплав со свинцом. Сплав свинец—натрий или другой сплав, реагируя с водой, вызывает образование водорода и распадается на небольшие частицы. Это, вероятно, разъясняет экспериментальные результаты, которые не могут быть объяснены предложенным гидридным механизмом. Каталитические «яды», которые предотвращают переход атомарного водорода в молекулярный и должны способствовать проникновению водорода в свинец, не вызывают дезинтеграции, а мышьяк препятствует ей. Сульфоокись дибензила, которая, как указывалось в польской работе, препятствует проникновению водорода в другие металлы, не оказала влияния на дезинтеграцию свинца [85]; английская версия приведена на стр. 413 [86].

В одной работе межкристаллитная коррозия магния, вызванная катодной поляризацией его в растворе хлористого натрия, была объяснена проникновением водорода [87].

Способность различных металлов к перемещению водорода весьма различна. В палладии и железе он перемещается легко; никель, ниобий, тантал и молибден допускают лишь незначительное перемещение. В меди не происходит заметного перемещения [88]. Значительное влияние водорода на титан и цирконий упоминалось на стр. 315. Исследование диффузии водорода и дейтерия в цирконии было проведено Гульбрансеном и Эндрю [89].

**Предотвращение коррозии цветных металлов в кислотах.** Было проведено много попыток найти вещества, которые при добавлении к кислоте, предотвращали бы или по меньшей мере ограничивали воздействие электролита на алюминий и цинк. Некоторые исследователи определяли их влияние по выделению водорода, но замедление процесса образования газообразного водорода не обязательно ликвидирует неполадки; в некоторых случаях это может означать, что коррозия с водородной деполяризацией заменяется

коррозией с кислородной деполяризацией или, что является наименее допустимым, водород, вместо выделения в виде газа, проходит в металл, вызывая, возможно, вспучивание, дезинтеграцию или хрупкость. Работа, проведенная до второй мировой войны, давала основания считать, что акридин или гексаметилентетрамин могут тормозить коррозию алюминия, но опубликованные результаты относительно акридина не были подтверждены дальнейшими работами.

Недавно Хайманн нашел, что смеси циклических альдегидов и оснований являются ценными в отношении предотвращения кислотной коррозии алюминия, цинка и олова (особенно в отношении алюминия в 10%-ной соляной кислоте) в значительно большей степени, чем каждое из этих веществ по отдельности. В качестве альдегидов могут применяться бензальдегид или фенилацетальдегид; основанием может быть никотин или мочевины (но не тиомочевина). Дальнейшие результаты представляют интерес [90].

### Прочие ссылки

В настоящее время готовится к печати книга М. Смяловского, которая заслуживает внимательного изучения [91], так же как и его доклад и прения по докладу [92].

Было проведено большое количество исследовательских работ, посвященных водороду в стали. Некоторые исследователи интересовались водородом, поглощаемым из атмосферы печи, другие — водородом, поглощаемым во время сварки, третьи — водородом, поглощаемым во время травления или нанесения гальванического покрытия; каждая группа исследователей, по-видимому, не знала или не интересовалась работами других групп, хотя обобщение результатов способствовало бы правильному истолкованию и не допустило бы выдвигания неприемлемых теорий.

Кроме того, исследователи в странах, в которых говорят по-английски, не знакомы с тщательно запланированной количественной работой, проведенной в Германии и Голландии четверть века назад; эта работа в некоторых отношениях может сравниться с любыми работами, проводимыми в настоящее время. Многим исследователям было бы полезно изучить результаты, полученные при рассмотрении проблемы под другим углом зрения. Для этой цели в главе приводятся соответствующие ссылки.

Связь между водородным растрескиванием и другими формами хрупкого разрушения указывает на необходимость уделять особое внимание этой важной проблеме.

Квалифицированный обзор опубликован в работе [93]; должна представить интерес находящаяся в печати книга Бигса «Хрупкое растрескивание стали» [94].

Опубликованные недавно статьи включают исследования замедленного растрескивания стали с высоким пределом прочности [95], удаления водорода, поглощенного в печи, из поковок больших габаритов [96], роли водорода при коррозии циркония в воде при высокой температуре [97] и водородного растрескивания стали во влажном сероводороде [98].

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. P. Hoar and R. D. Holliday, *J. appl. Chem.* 1953, 3, 502 (особенно стр. 510).
2. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, «Modern Aspects of Electrochemistry» 1956, стр. 187 (Butterworth).
3. J. O'M Bockris, E. C. Potter, *J. electrochem. Soc.* 1952, 99, 169.
4. H. Gerischer, W. Mehl, *Z. Elektrochem.* 1955, 59, 1049.
5. A. H. M. Aten, M. Zieren, *Rec. Trav. chim.* 1930, 49, 641. A. H. M. Aten, P. C. Blokker, там же, 1931, 50, 943.
6. M. Bodenstein, *Z. Elektrochem.* 1922, 28, 517.
7. N. F. Mott, H. Jones, «Theory of the Properties of Metals and Alloys» 1936, стр. 200 (Clarendon Press); J. R. Lacher, *Proc. roy Soc. (A)* 1937, 161, 525; D. P. Smith,

- «Hydrogen in Metals» 1948, стр. 104 (Univ. Chicago Press); B. Svensson, Ann. Phys. 1933, 18, 299; C. Wagner, Z. phys. Chem. 1944, 193, 407; J. P. Hoare, S. Schuldiner, J. electrochem. Soc. 1955, 102, 485; 1956, 103, 178, 237.
7. J. Friedel, Phil. Mag. 1952, 43, 153.
  8. T. M. Stross, F. C. Tompkins, J. chem. Soc. 1956, стр. 230; P. L. Chang, W. D. G. Bennett, J. Iron St. Inst. 1952, 170, 205.
  9. M. Smialowski, Neue Hütte 1957, 2, 621 (особ. стр. 625).
  10. H. Fischer, H. Heiling, Z. Elektrochem. 1950, 54, 184.
  11. J. D'Ans, W. Breckheimer, Naturwissenschaften 1951, 38, 282.
  12. W. Baukloh, C. Zimmermann, Arch. Eisenhüttenw. 1935—36, 9, 459;
  - Y. Lindblom, S. E. Dahlgren, Metal finish. J. 1955, 1, 517.
  13. T. N. Morris, J. Soc. chem. Ind. 1935, 54, 7T; H. Bablik, Korrosion u. Metallsch. 1935, 11, 169.
  14. L. S. Darken, R. P. Smith, Corrosion 1949, 5, 1.
  15. J. Duflot, Rev. Métallurg. 1952, 49, 35 (особ. стр. 39); Y. Lindblom, S. E. Dahlgren, Metal finish. J. 1955, 1, 517.
  16. T. F. Kearns, J. electrochem. Soc. 1955, 102, 223C.
  17. P. Bastien, Métaux et Corros. 1939, 14, 43; 1950, 25, 248 (особ. стр. 260); C. R. 1939, 208, 188; 1941, 212, 706, 788; 1942, 214, 354; 1949, 228, 1651; Rev. Métallurg. 1948, 45, 301; J. H. Andrew, U. V. Bhat, H. K. Lloyd, J. Iron St. Inst. 1950, 105, 382.
  18. G. A. Marsch, Corrosion 1954, 10, 101.
  19. F. W. Thompson and A. R. Ubbelohde, J. appl. Chem. 1953, 3, 27;
  - V. C. Ewing and A. R. Ubbelohde, Proc. roy. Soc. (A) 1955, 230, 301.
  20. A. Krupkowski and M. Smialowski, Труды конференции по электрохимии в Варшаве, 1955 (изданы в 1957), стр. 295; J. Foryst, M. Smialowski, стр. 319.
  21. A. B. Winterbottom, J. P. Reed, J. Iron, St. Inst. 1932, 126, 159;
  - E. E. Halls, Electroplating 1952, 5, 143; A. G. Gardner, Metal finish. J. 1955, 1, 117;
  - E. L. Streatfield, Chem. and Ind. (Lond.) 1955, стр. 855; W. Bullough, Metallurg. Reviews 1957, 2, 391; E. D. Martin, Blast Furnace and Steel Plant 1948, 36, 825, 929, 1089.
  22. D. Jackson, A. J. Stedman, R. V. Riley, Metal finish. J. 1955, 1, 435.
  23. H. B. Footner, Rep. Corr. Comm. Iron Steel Inst. 1938, 5, 369; Engineer 1937, 164, 665.
  24. F. Wever, H. J. Engell, Arch. Eisenhüttenw. 1956, 27, 475; W. Lueg, W. Dahl, H. J. Engell, Z. Stahl u. Eisen 1956, 76, 1678; S. Garber, J. Iron Steel Inst. 1959, 192, 153.
  25. C. G. Fink, T. H. Wilber, Trans. electrochem. Soc. 1934, 66, 381; R. Springer, J. Electrodep. tech. Soc. 1937, 13, статья 5, стр. 6; J. Krohnstein, там же, 1940, 16, 55, Product Finishing juny 1949, стр. 74.
  26. U. Trägårdh, Corros. Tech. 1954, 1, 164.
  27. N. R. Laban, J. electrodep. tech. Soc., 1929—30, 5, 127 (в особен. 128); H. Sutton, там же, 1935—36, 11, 117, в особ. 127.
  28. C. E. Homer, Tin and its uses, окт. 1941, No. 11, стр. 14.
  29. H. Endo, S. Ishihara, Sci. Rep. Tohoku Univ., серия A, 1950, 2, 209.
  30. W. Machu and O. Ungersboch, Arch. Eisenhüttenw. 1942, 15, 301.
  31. V. A. Wardell, Chem. Age Met. Sect. 1935, 33, 9.
  32. C. A. Zappfe, M. E. Halsem, Wire and Wire Products 1948, 23, 933, 1048, 1120.
  33. R. Jenny, Corrosion et Anti-corrosion 1955, 3, 189.
  34. F. N. Speller, E. L. Chappell, R. P. Russell, Trans. Amer. Inst. Chem. 1927, 19, 165. M. J. van der Wal, Korrosion u. Metallsch. 1937, 13, 41. W. Wiederholt, «Korrosion VIII», 1954—55, стр. 125 (Verlag Chemie).
  35. T. P. Hoar, R. D. Holliday, J. appl. Chem. 1953, 3, 502; T. P. Hoar, Corrosion Symposium (Melbourne University), 1955—56, стр. 124.
  36. E. L. Chappell, B. E. Roetheli, B. Y. McCarthy, Industr. engng. Chem. 1928, 20, 582; W. Beck, F. von Hessert, Z. Elektrochem. 1931, 37, 11; C. A. Mann, B. E. Lauer, C. T. Hultin, Industr. engng. Chem. 1936, 28, 159; C. A. Mann, Trans. electrochem. Soc. 1936, 69, 115; H. Pirak, W. Wenzel, Korrosion u. Metallsch. 1934, 10, 29; E. G. R. Ardagh, R. M. B. Roome, H. W. Owens, Industr. engng. Chem. 1933, 25, 1116; G. Batta, L. Scheepers, L. Bousmanne, Rev. Métallurg. 1951, 48, 105; W. Machu, Korrosion u. Metallsch. 1934, 10, 277; 1937, 13, 1, 20; 1938, 14, 324; Trans. electrochem. Soc. 1937, 72, 333; L. Cavallaro, A. Indelli, G. Bolognesi, G. Pancaldi, L. J. Italiani, Gazz. chim. Italiana 1953, 83, 540, 555, 563, 573, 583, 596; Annali di Chimica 1955, 45, 554 (в особенности стр. 556); H. Fisher, Werkst. u. Korrosion 1955, 6, 26; H. C. Gatos, Corrosion 1956, 12, 231; R. N. Ride, J. electrochem. Soc. 1956, 103, 98; J. E. Swearingen, A. F. Schram, J. Phys. Coll. Chem. 1951, 55, 180.
  37. P. J. Hillson, E. K. Rideal, Proc. roy. Soc. (A) 1949, 199, 295;
  - P. J. Hillson, Trans. Faraday Soc. 1952, 48, 462.
  38. L. Cavallaro, L. Felloni, Metallurg. ital. 1952, 44, 366.
  39. K. F. Hager, M. Rosenthal, Corrosion 1950, 6, 225.
  40. L. Cavallaro, Выступление в Ферара, 7 мая, 1955.

41. T. P. Hoar, S. Baier, Sheet. Met. Ind. 1940, 14, 947.
42. Corrosion Handbook 1948, стр. 910—912 (Редактор — H. H. Uhlig., издатели — Wiley: Chapman & Hall).
43. I. G. Slater, J. Iron St. Inst. 1933, 128, 237.
44. J. S. Jackson, J. Electrodep. tech. Soc. 1952, 28, 89.
45. Bull. Inst. Met. Finishing 1956, 6, No. 2, стр. 84.
46. C. A. Zappfe, M. E. Haslem, Plating 1950, 37, 366.
47. W. F. Hamilton, M. Levine, R. C. Maurer, Soc. Automotive Eng. 30, сент. — 5, окт. 1957.
48. P. N. Vlanes, S. W. Strauss, B. F. Brown, Electroplating and Metal Finishing, 1958, 11, стр. 85.
49. H. H. Johnson, E. J. Schneider, A. R. Troiano, Iron Age, 31, июль 1958, 182, стр. 47.
50. C. A. Snaveley, J. electrochem. Soc. 1947, 92, 537; C. A. Snaveley, C. L. Faust, там же, 1950, 97, 466; C. Levi, G. A. Consolazio, там же, 1956, 103, 624.
51. N. L. Evans, J. Electrodep. tech. Soc. 1948—49, 24, 9, 15; Metalloberfläche, 1949, 1, B53; Corros. Tech. 1954, 1, 273; Finishing Handbook, 1951, стр. 29.
52. H. C. Smith, Wire and Wire Products 1950, 25, 1050, 1085.
53. C. A. Edwards, J. Iron St. Inst. 1924, 110, 9; A. Hayes, Trans. Amer. Soc. Steel Treating 1930, 17, 527; T. P. Hoar, S. Baier, Sheet Met. Ind. 1940, 14, 947; T. Skei, A. Wachter, W. A. Bonner, H. D. Burnham, Corrosion 1953, 9, 163.
54. F. B. Pickering, J. Iron St. Inst. 1958, 189, 148.
55. F. B. Pickering, Частное сообщение, 14 июня, 1958.
56. P. Bastien, P. Azou, Soc. française Met. окт. 1955; H. G. Vaughan, M. E. de Morton, J. Iron St. Inst. 1956, 182, 389; J. T. Brown, W. M. Baldwin, J. Metals 1954, 6, 248.
57. A. N. Stroh, Phil. Mag. 1957, 46, 968.
58. J. B. Seabrook, N. J. Grant, D. Carney, J. Metals 1950, 188, 1317.
59. C. A. Zappfe, C. E. Sims, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 1941, 145, 225; F. de Kazinczy, J. Iron St. Inst. 1954, 177, 85; Jernkontorets Annaler 1956, 140, 347; J. D. Hobson, J. Hewitt, J. Iron St. Inst. 1953, 173, 131; J. H. Andrew, H. Lee, Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys 1947—48, стр. 265 (Inst. Met.); J. E. Dralley, W. E. Ruther, J. electrochem. Soc. 1957, 104, 329; I. Class, Werkst. u. Korrosion 1955, 6, 237; «Korrosion VIII», 1954—55, стр. 115 (Verlag Chemie); J. T. Brown, W. M. Baldwin, J. Metals 1954, 6, 298; N. J. Petch, P. Stables, Nature 1952, 169, 842.
60. H. H. Johnson, A. R. Troiano, Nature 1957, 179, 777.
61. J. G. Morlet, H. H. Johnson, A. R. Troiano, J. Iron St. Inst. 1958, 189, 37 (в особенности стр. 44).
62. J. Duflot, Rev. Métallurg, 1952, 49, 35; G. Chaudron, A. Portevin, L. Moreau, C. R. 1938, 207, 235; L. Moreau, там же, 1944, 218, 353.
63. C. A. Zappfe, C. E. Sims, Metals and Alloys 1941, 13, 444, 584; 1942, 14, 56; C. A. Zappfe, M. E. Haslem, Trans. Amer. Soc. Met. 1947, 39, 213.
64. W. A. Bell, A. H. Sully, J. Iron St. Inst. 1954, 178, 15; W. A. Bell, C. J. Metcalfe, A. H. Sully, J. Electrodep. tech. Soc. 1950—51, 27, 91.
65. V. Baukloh, K. Gehlen, Métaux et Corros. 1938, 13, 78.
66. C. A. Zappfe, C. E. Sims, Welding J. 1940, 19, 377S; C. A. Zappfe, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1944, 66, 89.
67. C. L. M. Cottrell, British Welding J. 1954, 1, 167.
68. C. Sykes, H. H. Burton, C. C. Gegg, J. Iron St. Inst. 1947, 156, 155; J. D. Hobson, C. Sykes, там же, 1951, 169, 209.
69. J. H. Andrew, A. K. Bose, G. A. Greach, H. Lee, A. G. Quarrell, J. Iron St. Inst. 1942, 146, 193P; A. U. Huddle, там же, 1942, 146, 262P; C. L. M. Cottrell, там же, 154, 176, 273; R. Kumar and A. C. Quarrell, там же, 1957, 187, 195; A. Barker and A. Wainwright, Nature 1956, 177, 1136.
70. J. D. Hobson, J. Iron St. Inst. 1958, 189, 315.
71. R. T. Effinger, M. L. Renquist, A. Wachter, J. G. Wilson, Amer. Petroleum Inst. Div. of Refining, 1 мая 1951; J. P. Fraser, R. S. Treseder, Corrosion 1952, 8, 342; T. Skei, A. Wachter, W. A. Bonner, H. D. Burnham, там же, 1953, 9, 163; M. H. Bartz, C. E. Rawlins, там же, 1948, 4, 187.
72. Corrosion 1952, 8, 326—360.
73. W. D. Robertson, там же, 1952, 8, 359; W. D. Robertson, A. E. Schütz, 1957, 13, 437t.
74. B. W. Bradley, N. R. Dunne, Corrosion 1957, 13, 238t; L. Cauchois, J. Didier, E. Hergog, там же, 1957, 13, 263t; B. W. Neumaier, C. M. Schillmoller, Corros. Tech. 1956, 3, 357.
75. J. P. Fraser, R. S. Treseder, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1955, 77, 817; L. W. Vollmer, C. N. Bowers, W. J. McGuire, там же, 1955, 77, 823; Corrosion, Oct. 1956, 12, стр. 73.
76. A. E. Schuetz, W. D. Robertson, Corrosion 1957, 13, 437t.
77. H. C. Rogers, Acta Met, 1954, 2, 167; 1956, 4, 114.

78. G. Chaudron, цитаты из лекции Герцога, прочитанные для Федерации химических предприятий Бельгии, 13 декабря, 1957.
79. D. Hanson, I. G. Slater, J. Inst. Met. 1931, 46, 187, 216; 1935, 56, 103.
80. L. L. Bircumshaw, Phil. Mag. 1926, 1, 510; C. E. Ransley, N. Neufeld, J. Inst. Met. 1948, 74, 599.
81. C. E. Ransley, D. E. J. Talbot, J. Inst. Met. 1955—56, 84, 445.
82. L. Moreau, G. Chaudron, C. R. 1944, 219, 554.
83. H. Sutton, W. J. Taylor, J. Inst. Met. 1934, 55, 149; I. G. Slater, там же, 1934, 55, 160; H. Sutton, T. J. Peake, там же, 1936, 59, 59.
84. H. E. Arblaster, P. F. F. Thompson, Corrosion Symposium (Melbourne University) 1955—56, стр. 379 (в особенности стр. 380).
85. H. Angerstein, Труды Конференции по электрохимии в Варшаве (1955—57).
86. H. W. Salzberg, J. electrochem. Soc. 1953, 100, 146; H. W. Salzberg, L. W. Gastwirt, 1957, 104, 701; Cebecor Rapport technique No. 64 (1958), стр. 12.
87. G. R. Hoey, M. Cohen, J. electrochem. Soc. 1958, 105, 245.
88. H. B. Wahlin, J. appl. Phys. 1951, 22, 1503.
89. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. electrochem. Soc. 1954, 101, 560.
90. H. Heimann, Заявки на английские патенты 36290 и 38575 27 ноября и 18 декабря, 1956.
91. M. Smialowski «Hydrogen in Steel» (Pergamon Press).
92. Chem. and Ind. (Lond.) 1958, стр. 1460.
93. C. F. Tipper, Metallurg. Reviews 1957, 2, 195.
94. W. D. Biggs, «Brittle Fracture of Steel» (Macdonald and Evans).
95. A. R. Troiano, Corrosion 1959, 15, 207t.
96. J. D. Hobson, J. Iron Steel Inst. 1959, 191, 342.
97. J. N. Wanklyn and B. E. Hopkinson, J. appl. Chem. 1958, 8, 796.
98. P. G. Bastien, Pittsburgh Conference on Stress—Corrosion Fracture, 1959.
-

## ГЛАВА XII

# ПАРОВЫЕ КОТЛЫ И КОНДЕНСАТОРЫ

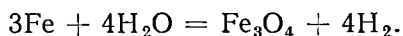
## ПАРОВЫЕ КОТЛЫ

**Введение.** Большинство неполадок с котлами нельзя приписывать непосредственно коррозии. Например, вспучивание труб обычно является результатом перегрева из-за ухудшения теплопередачи, обусловленного образованием на внутренней или внешней поверхности труб отложений; оно может также возникнуть вследствие неудачного расположения горелок. Обезуглероживание же стали под действием водорода может привести к снижению механических свойств труб; в этом примере химическое воздействие способствует механическому разрушению.

Разнообразные явления в котлах настолько переплетаются между собой, что при рассмотрении вопросов коррозии в котельном оборудовании следует учитывать образование в нем твердых отложений.

Навряд ли можно найти такого автора, который смог бы в одной главе рассказать инженеру, как следует бороться с коррозией в современных котлах всех существующих типов. Во всяком случае автор данной книги не в состоянии этого сделать. Все, что можно в этом направлении предпринять — это изложить научные основы, на базе которых инженер смог бы лучше использовать уже известные ему эмпирические данные. Многие из этих данных имеют реальное значение, поскольку они основаны на практическом опыте. Однако коррозионные явления в котлах иногда интерпретируются неправильно, и для обобщения опыта такая интерпретация не может принести пользы.

Например, коррозию в котле иногда «объясняют» следующим уравнением:



Когда же дающего такое объяснение спрашивают, почему в большинстве случаев эта реакция не приносит большого вреда котлам, он отвечает, что образуется защитная пленка из магнетита; на вопрос о том, какова реакция образования этой пленки, он вновь ссылается на указанное выше уравнение. Если одно и то же уравнение является объяснением и болезни и ее лечения, то с его помощью нельзя предсказать условия, при которых можно достигнуть невосприимчивости к коррозии, даже если оно и представляет общий итог изменений, происходящих в обоих случаях. Но если это уравнение разбить на отдельные стадии, а при рассмотрении их учитывать и геометрические факторы, то разобраться в вопросе, почему иногда наблюдается коррозия, а иногда имеет место защита от коррозии, становится легче.

**Типы установок.** В технической литературе, а также в брошюрах, выпускаемых производителями котлов, описаны многочисленные конструкции паровых котлов и конденсаторов. Перед тем, как перейти к дальнейшему, для некоторых читателей полезно вспомнить основные типы котлов.

К ним относятся:

1. Котлы с дымогарными трубами, в которых горячие топочные газы идут по трубам, омываемым проточной водой, и превращают ее в пар. К числу таких котлов относятся паровозные котлы, а также шотландские котлы.

2. Водотрубные котлы барабанного типа, в которых циркуляция воды по путям, образованным рядами труб, соединяющих барабаны, носит в основном конвективный характер. Трубы соединены параллельно и находятся в атмосфере горячих газов, получаемых при сгорании твердого топлива на колосниках или при сгорании пылевидного топлива, нефти или природного газа, нагретаемых в системе. Пар, отводящийся от верхнего барабана при температуре, определяемой давлением, затем обычно дополнительно нагревается, проходя через трубы пароперегревателя. Питательная вода обычно предварительно подогревается, проходя по трубам экономайзера и через теплообменники, а воздух для топки проходит, как правило, через подогреватель; в обоих случаях часть тепла дымовых газов передается входящей воде или воздуху.

3. Прямоточные котлы, в которых вода подается по трубам, греющимся с наружной стороны, и выходит из них в виде сильно перегретого пара с давлением и температурой выше критических, т. е. при условиях, когда пар и вода не существуют в виде отдельных фаз. Котлы Бенсона относятся к этому типу.

Существует большое количество разнообразных конструкций котлов, но нам важно оттенить различие между клепаными конструкциями и сварными:

а) Клеп а н ы е к о т л ы имеют заклепочные швы, в связи с чем в них возможно наличие неплотностей. Сталь вблизи заклепок иногда имеет внутренние напряжения, что обусловлено, вероятно, плохой центровкой заклепочных отверстий или избыточным наклепом при чеканке для получения герметичного соединения. Это иногда, как будет показано в дальнейшем, служит причиной щелочной хрупкости.

б) В с в а р н ы х к о т л а х при правильной их термической обработке напряжения снимаются, и в них эти недостатки не наблюдаются.

Котлы, кроме того, классифицируются в зависимости от давления в них на котлы низкого, среднего и высокого давления, однако резкой границы между этими группами нет; более того, агрегаты, которые сегодня считаются котлами высокого давления, завтра могут стать котлами среднего давления. По существу, не столько высокие давления, сколько сопутствующая им высокая температура увеличивает опасность коррозии<sup>1</sup>.

Для парокотельных установок в основном применяются материалы на железной основе; на менее горячих участках наиболее пригодным материалом является высококачественная малоуглеродистая сталь, причем обращается особое внимание на то, чтобы на поверхности не было никаких ликви-

<sup>1</sup> Поттер указывает, что «количественные данные по давлению, температуре и производительности котлов», должны «обрисовать читателю современное состояние вопроса»; кроме этого, он совершенно справедливо отмечает, что «именно в связи с огромными производственными современными паровых котлов возникают очень важные проблемы в области химического анализа». Давление ниже 22 *атм* он классифицирует как «низкое»; в пределах 22—70 *атм* — как «среднее»; в пределах 70—140 *атм* — как «высокое»; в пределах 140—225 *атм* — как «очень высокое», а давление выше 225 *атм* — как «сверхвысокое». Он констатирует, что самое высокое давление в котлах, достигнутое в мире, равно 316 *атм*, тогда как самое высокое давление в Соединенном Королевстве в скором времени достигнет 190 *атм*. Что же касается производительности пара, то Поттер классифицирует ее следующим образом: 23 *т/час* — «небольшая», 23—136 *т/час* — «средняя», 136—454 *т/час* — «большая» (производительности, близкие к 454 *т/час* — как «очень большие»). Установка, заказанная для Соединенного Королевства, с производительностью 907 *т/час* будет самой большой в мире. Читатели, желающие получить дополнительные сведения, могут найти их в труде «General Station Boilers» (изданном фирмой Babcock and Wilcox). Следует, однако, помнить, что такая информация быстро устаревает, тогда как химический или электрохимический механизмы реакций, встречающихся в котельных установках, нужно полагать, не зависят от времени.



ционных зон, особенно сульфидных. Расположение ликвационных зон относительно поверхности трубы зависит от характера стали (успокоенная, полуюспокоенная или кипящая), а также и от метода изготовления труб [1].

Для пароперегревателей обычно требуется применение легированных сталей; широко используются для этих целей стали, содержащие 0,5% молибдена и 1% хрома (а также без хрома). Для более высоких температур применяются стали с 1% молибдена и 2,25% хрома. В силовых установках последнего времени с перегревом выше 565° используются нержавеющие стали, содержащие 18% хрома, 12% никеля и 1% ниобия [2].

После выполнения своей функции в машинах (возможно, в турбинах) пар уже со значительно более низким давлением и температурой поступает в конденсаторы. В конденсаторах горизонтально расположенные трубки укрепляются на концах в двух вертикальных трубных досках, отделяющих два водоприемных бака от центрального парового пространства. Охлаждающая вода (часто морская или загрязненная) проходит по трубкам обычно из медного сплава, пар же соприкасается с внешними стенками трубок и конденсируется в воду, которая перекачивается насосом в резервуар, откуда возвращается в котел. В эффективно работающей установке почти весь конденсат идет на питание котлов. Обычно, за исключением тех заводов, где количество пара безвозвратно расходуется на осуществление химических процессов, на цели теплофикации или на какие-либо иные цели, количество воды, необходимое для добавления в котел, небольшое. Следует, однако, иметь в виду, что эта добавочная вода требует тщательной обработки.

**Цель обработки воды.** Конденсат обычно имеет очень слабо кислую или щелочную реакцию и бывает загрязнен небольшими количествами меди и других металлов; однако он не должен содержать солей и кислорода; конструкторы должны учитывать желательность того, чтобы сконденсированная вода до ее впуска в котел не поглощала новых количеств кислорода. Неочищенная вода, идущая на восполнение убыли, как правило, содержит соли; кроме того, она может поступать из загрязненного источника. Поэтому до введения ее в котел, эта вода обычно подвергается обработке. Главная цель обработки заключается в том, чтобы предотвратить образование на внутренней поверхности труб хорошо пристающей к ней накипи. Такая накипь мешает теплопередаче и служит причиной перегрева, что приводит к снижению прочности металла и создает угрозу внезапного разрушения трубы. Не пристающий к поверхности шлам может быть удален из котлов многих типов посредством продувки; он является менее опасным. Перегрев может также привести к понижению термической отдачи, усилению окисления под воздействием топочных газов и, часто, к ускорению коррозии под воздействием воды. По этим причинам необходима обработка добавляемой воды. Обработка должна состоять: 1) из умягчения воды химическим путем, перегонкой или методом обессоливания, имеющего целью максимально возможное удаление веществ, приводящих к образованию накипи и шлама, и 2) регулирования состава (кондиционирования) воды с целью обеспечения таких условий, чтобы выделяющиеся из воды вещества приводили к образованию шлама, а не накипи.

Здесь необходимо сделать несколько замечаний по основным вопросам образования накипи. Обсуждение отдельных ее составляющих выходит за рамки темы данной книги. Этот вопрос описан в работе [3], а вопрос определения наиболее вредных составляющих в воде рассмотрен также в работе [4].

В большинстве случаев жесткая вода содержит бикарбонат и сульфат кальция; первый обычно рассматривается как вещество, склонное к образованию шлама (он при нагревании распадается на карбонат кальция и углекислый газ), а второй — как вещество, приводящее к образованию накипи; фосфат кальция и гидроокись магния, как правило, образуют шлам, однако,

как карбонат кальция, так и гидроокись магния могут «припекаться» к стенкам труб котла, образуя в определенных условиях хорошо приставшую к поверхности массу; это происходит, например, в условиях, когда питательная вода содержит нефть [5].

Некоторые двойные силикаты образуют хорошо пристающую, притом трудно отделяющуюся накипь, снижающую теплопередачу; они могут вызвать такое повышение температуры, что сталь начинает пластически деформироваться и труба вспучивается, а иногда лопается. Кремнекислота является наиболее нежелательной составляющей питательной воды; известно несколько путей ее удаления, из которых, по-видимому, самым легким является способ фильтрования воды через соответствующие фильтры, заполненные смолой. Кремнекислота нежелательна и по другой причине, а именно: она летит с паром при давлении выше примерно 200 атм и может отлагаться на лопатках турбин; отложения на лопатках не всегда состоят только из чистой кремнекислоты. Если имеет место также унос щелочи, то отложения могут содержать кремнекислый натрий, в этом случае они сравнительно легко отмываются. Количественное определение кремнекислоты в котельной воде осуществить довольно трудно, это частично обусловлено очень низкими концентрациями, при которых ее действие становится уже существенным<sup>1</sup>. Аналитические методы с указанием причин возможных ошибок, а также описание саморегистрирующего прибора для непрерывного определения кремнекислоты приводятся в работе Скрейза [6].

До сих пор еще нет уверенности в вопросе о том, какие факторы определяют характер образующегося отложения (образуется ли накипь или шлам). Одно время было принято считать, что любое соединение, растворимость которого с повышением температуры понижается, осаждается на горячих стенках, образуя накипь, тогда как соединение, растворимость которого с температурой повышается, оседает в виде шлама. Однако известны исключения из этого правила и в вопросе о том, что образуется — накипь или шлам, большую роль, вероятно, играет относительная способность к зарождению центров кристаллизации на различных участках. Некоторые соединения, если вода ими пересыщена, очень легко образуют центры кристаллизации на стенках сосуда и поэтому получается хорошо пристающая накипь; возможно, что это обусловлено какой-то простой связью между межатомными расстояниями в окисле, покрывающем металлическую поверхность и в оседающем соединении. В других случаях центры кристаллизации сначала появляются в жидкости, в участках, расположенных на заметном расстоянии от металла; в результате образуется шлам. В случае бикарбоната кальция распад его, по-видимому, иногда происходит на поверхностях пузырьков пара, в которые может проникнуть углекислый газ; поэтому карбонат кальция образует микроскопические частички, прилипающие к пузырькам, и поднимается с ним на поверхность, создавая пену.

Наиболее важным является удаление нефти из питательной воды, так как нефть мешает теплопередаче, особенно в присутствии силиката. Мельчайшие капли нефти обычно заряжены отрицательно, а находящиеся в воде поливалентные катионы стремятся разрядить их, создавая благоприятные условия для их коагуляции в глобулы больших размеров, которые быстрее поднимаются вверх. Для удаления нефти часто пользуются солями алюминия; процесс удаления, по-видимому, частично зависит и от того, что нефть захватывается хлопьями гидроокиси алюминия. Один из методов состоит в добавлении алюмината натрия, а затем квасцов или неочищенного сульфата алюминия. Анионы алюмината и алюминиевые катионы взаимодействуют, в результате чего происходит оседание гидроокиси алюминия, удаляющей

<sup>1</sup> Поттер, говоря о трудности определения очень низких концентраций растворенных газов и металлов (например,  $10^{-7}$  % и ниже), отмечает, что ему неизвестны никакие другие сферы деятельности, где такие низкие концентрации, как  $10^{-8}$  %, играли бы роль.

нефть вместе со взвешенными твердыми частичками и коллоидными частицами [7]. Методика определения нефти в воде описана Принглом [8].

**Очистка или умягчение питательной воды.** Перегонка считается обычно одним из наиболее надежных методов получения чистой воды. На судах она, как правило, применяется в качестве единственного метода очистки; однако на суше перегонка в значительной степени заменена обессоливанием; иногда же оба метода применяются совместно. Перегонка важна в тех случаях, когда подаваемая сырая вода очень жесткая или грязная или если количество воды, восполняющее убыль, большое; это имеет место в условиях, когда большая часть снятого пара безвозвратно используется для целей осуществления какого-либо технологического процесса, или для нагревания, т. е. в условиях, когда количество воды, выходящей из главных конденсаторов, подключенных к котлам, значительно меньше количества воды, затраченной на производство пара. На типичных силовых станциях около 99% испаряемой воды может возвращаться в виде конденсата и обработка 1% воды, восполняющего убыль, делающая возможным ее применение в котлах, обычно может быть осуществлена методом обессоливания.

Умягчение воды натронной известью, добавлением карбоната натрия и гидроокиси натрия, осаждающих кальций в виде карбоната и магний в виде гидроокиси, обычно (если реактивы добавляются в избытке) придает воде щелочной характер. Поскольку щелочная реакция, как правило, желательна (стр. 413), то это может оказаться полезным. Однако гидроокись магния стремится остаться во взвешенном состоянии в виде положительно заряженных коллоидных частиц и, чтобы ее осадить, часто пользуются алюминатом натрия; благодаря его гидролизу образуются отрицательно заряженные коллоидные частички гидроокиси алюминия; противоположно заряженные группы частиц заставляют одна другую выпасть в осадок [9].

В настоящее время все шире применяются ионообменные методы умягчения. В своем первоначальном виде этот метод заключался в пропускании жесткой воды через слой цеолита, в котором соли кальция заменяются на соли натрия; вода, содержавшая вначале бикарбонат кальция, выходя из фильтра, содержит бикарбонат натрия. Бикарбонат натрия (который является коррозионноактивным при низких концентрациях) при нагревании теряет углекислоту и образует карбонат натрия, а затем (при температурах работы большинства современных котлов) — гидроокись натрия; последняя до определенной концентрации служит в качестве ингибитора, но в более концентрированных растворах может иметь место явление щелочной хрупкости (стр. 414—422). Когда натрий в слое цеолита израсходуется, цеолит можно снова регенерировать пропусканием через него раствора хлористого натрия; при этом происходит замена кальция на натрий.

В современных ионообменных установках для процесса обессоливания используются смолы; с помощью этого метода можно удалять из воды все нежелательные ионы. Синтетические смолы, содержащие кислотные группы, могут заместить катионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  на ионы  $\text{H}^+$ ; смола, содержащая щелочные группы, может заместить  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и другие анионы на  $\text{OH}^-$ . Вода, поочередно пропущенная через ионообменные фильтры с кислыми и щелочными смолами, содержит очень мало посторонних ионов; как ту, так и другую отработанные смолы можно регенерировать, промыв их кислотой и щелочью соответственно; при этом в смолы снова вводятся ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . В одном из вариантов этого метода питательная вода проходит через фильтр, содержащий смесь частиц двух смол; когда наступает время их регенерации, обе смолы отделяются друг от друга; при этом используют различие их удельных весов [10].

Вода, из которой удалены все ионы, кроме  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , называется «обессоленной». Некоторые исследователи считают такую воду идеальной для котельных установок, другие, однако, считают, что она обладает большей

коррозионной активностью по сравнению с водой, содержащей следы ионов. Аргумент в пользу последней точки зрения (который не убеждает автора данной книги) состоит в том, что чистая вода — это «голодная вода», которая, «потеряв большую часть своих ионов, жаждет приобрести их вновь» [11].

Интересный электрический метод удаления солей из воды заключается в пропускании воды через центральный отсек трехкамерной ячейки, в которой анод и катод размещены в двух боковых камерах. Обе диафрагмы состоят из мембран, проницаемых для анионов и катионов соответственно, так что весь ток, проходящий через первую мембрану, переносится анионами, а ток, проходящий через вторую — катионами; таким образом, оба типа ионов удаляются из воды в центральном отсеке. Учитывая свойства мембран, имеющихся в настоящее время, существуют сомнения в отношении пригодности этого метода для подготовки котловой воды. Принципиально, однако, такой метод может быть разработан, и исследования в этом направлении заслуживают внимания [12].

Одно из преимуществ метода обессоливания воды заключается в очень высокой степени очистки ее от кремнекислоты; иногда содержание кремнекислоты в воде ниже того значения, которое могут определить методами химического анализа. То же относится к воде, приготовленной методом перегонки, так как кремнекислота не уносится с паром при  $100^{\circ}$ . Кремнекислота, однако, может заноситься в открытый котел из воздуха и от обуви работающих, а в новый котел — и из кирпича.

Не считая кислорода, который требует специального определения (стр. 411), качество конденсата большей частью оценивается по его электропроводности.

По спецификации Главного управления по выработке электроэнергии для установок, работающих при 105 и 165 ат, верхний предел электропроводности воды равен  $0,3 \cdot 10^{-6}$  ом/см<sup>2</sup> при  $20^{\circ}$  (при отсутствии аммиака и других летучих оснований).

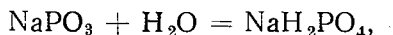
**Химическая обработка (кондиционирование) котловой воды.** Вышеописанными методами из воды можно удалить почти все растворимые вещества, однако небольшие следы их можно найти даже в очень тщательно подготовленной воде, добавляемой для восполнения убыли<sup>1</sup>. К моменту, когда большая часть воды в котлах превратится в пар, остающаяся жидкость может стать пересыщенной в отношении какого-либо соединения; выделение твердого соединения в первую очередь обычно происходит немного ниже местоположения пузырьков пара, образующихся на стенках металла. Важно знать, будут ли частицы этого соединения приставать к поверхности металла (что приводит к образованию накипи) или к поверхности пузырьков (что приводит к образованию пены, а, в конце концов, шлама) или не будут приставать ни к тому, ни к другому (в этом случае непосредственно образуется шлам)<sup>2</sup>. Американский специалист Холл первый указал, что при благоприятных обстоятельствах, пользуясь произведениями растворимости, можно предсказать, что будет образовываться: накипь или шлам; он использует эти данные для определения количества фосфата или карбоната, которое следует добавить к воде, содержащей, например, сульфат кальция, чтобы обеспечить такие условия, когда в результате парообразования вода пересытится фосфатом кальция или карбонатом кальция (образующими шлам) до того, как она пересытится сульфатом кальция (образующим накипь). Имея данные о произведениях растворимости фосфата, карбоната и сульфата

<sup>1</sup> Поттер указывает, что их концентрации составляют примерно  $10^{-6}$  %.

<sup>2</sup> Поттер указывает, что скорости обратного растворения твердого вещества, выделяющегося в результате парообразования, играют важную роль; как правило, процесс растворения происходит значительно медленнее процесса выделения. Он отмечает, что коррозия под шламом частично связана с этим фактом.

кальция и других необходимых факторах, расчет не представляет трудностей<sup>1</sup>.

Если в качестве добавляемого к воде вещества избран фосфат (наиболее дешевым является  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), следует быть уверенным в том, что содержание кальция в воде невелико, так как в противном случае в питательных трубах может выделяться фосфат кальция. При наличии такой опасности можно пользоваться препаратом «Калгон» (Calgon), являющимся сконденсированным метафосфатом  $(\text{NaPO}_3)_x$  (стр. 156); в воде, содержащей кальций, «калгон» не дает осадка, если в нем находится только метафосфат; таким образом, питательные трубы остаются чистыми. Если вода находится в котле, то при высокой температуре становится возможной реакция метафосфата с водой, в результате которой образуется ортофосфат



а кальций выделяется в виде шлама. Следует обратить внимание на то, что образуется кислый ортофосфат. Это обстоятельство надо учитывать при расчете количества щелочи, необходимого для добавки в котловую воду.

Однако имеется другая точка зрения, согласно которой вместо добавки в воду твердых реактивов, которые должны привести к образованию какого-то твердого осадка, следует обрабатывать воду таким образом, чтобы она по возможности не содержала твердых тел, а вещества, добавляемые в воду, должны быть летучими. Так, щелочная реакция воды должна достигаться добавкой аммиака (или, может быть, амина), а не гидроокиси или фосфата натрия; вместо же сульфата натрия, который служит для связывания растворенного кислорода, следует применять гидразин. Некоторые идут даже дальше, настаивая на том, что вода должна быть ультрачистой и что к ней совсем не следует ничего добавлять. Такие методы были приняты в Германии для котлов Бенсона. Этот вопрос разбирается ниже<sup>2</sup>.

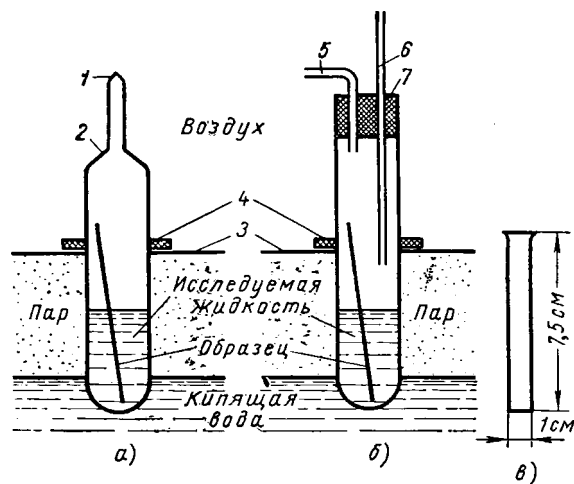
**Кислород в котловой воде.** Давно известно, что при наличии в котловой воде кислорода возможно образование питтингов и что щелочь в некоторой степени нейтрализует вредное влияние кислорода. В настоящее время известно, что, по крайней мере, при высоких температурах, достигаемых в котлах силовых станций, могут встретиться серьезные неприятности, обусловленные коррозией, даже если содержание кислорода снижено до ничтожных количеств; поэтому важно выяснить значение кислорода для разнообразных котельных установок. Хорошо начать с вопроса, почему кислород вызывает образование питтингов.

Отдельные лабораторные опыты, проведенные Гоулдом, могут помочь дать ответ на этот вопрос; эти опыты проводились примерно при  $100^\circ$ , однако некоторые основные выводы, по-видимому, относятся и к температурам, достигаемым в работающих котлах; несомненно, правда, и то, что при температуре около  $300^\circ$  могут появиться другие явления, которые не обнаруживаются при  $100^\circ$ . Опыты проводились в стеклянной установке, но, маловероятно, чтобы щелочь или кремнекислота, переходящая в воду из стекла, влияла как-то на сделанные выводы [14].

<sup>1</sup> Произведения растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  при температуре котла с давлением  $10,5 \text{ ат}$  равны 0,085 и 0,70 соответственно [13]. Простые теоретические рассуждения показывают, что если отношение  $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  выражается в эквивалентах, то для обеспечения таких условий, чтобы первым выпало в осадок вещество, дающее шлам, а не накипь, необходимо, чтобы это отношение превышало 0,085/0,7, т. е. 0,12. Учитывая законы зарождения центров кристаллизации, наличие в воде магниевых солей, факторы активности и другие осложняющие моменты, значения этих отношений должны быть значительно выше.

<sup>2</sup> Поттер, после заявления, что ему известны лишь два приверженца направления «чистой воды», указывает на один несомненный недостаток: «если механическое повреждение приводит к течу, то это всегда говорит о действии загрязнений, активных в коррозионном отношении».

Гоулд изучал поведение стали при ее неполном погружении в кислую воду в течение 76 дней в следующих двух условиях: 1) в запаянных трубках, где ничего, кроме пара, не находилось выше ватерлинии (кислород был удален), и 2) в открытых трубках с воздухом над водой (фиг. 86). Когда испытуемой жидкостью была дистиллированная вода, в опытах с запаянными трубками сначала в небольших количествах выделялся водород, однако его выделение вскоре затормаживалось и металлическая поверхность покрывалась окалиной, видимой невооруженным глазом (фиг. 87, а). После опыта окалина переносилась на прозрачную подложку по методу, аналогичному описанному на



Фиг. 86. Устройство для изучения поведения стали в котельной воде в условиях:

а — анаэробных; б — аэробных; в — форма применяемого образца (Гоулд и Эванс); 1 — место пайки в условиях вакуума; 2 — стекло; 3 — крышка водяной бани; 4 — резиновое кольцо; 5 — открытая трубка; 6 — открытая трубка; 7 — резиновая пробка.

величина константы  $k$  в уравнении  $w^2 = kt$  при некоторых обстоятельствах отклоняется от теоретической. Эти работы заслуживают изучения [15]<sup>2</sup>.

В своих опытах с открытыми трубками Гоулд обнаружил большое количество магнетита и ржавчины, образовавшихся главным образом по ватерлинии; эти вещества или были сцеплены с металлом лишь в отдельных точках, либо они вообще не были прочно связаны с металлом (фиг. 87, б).

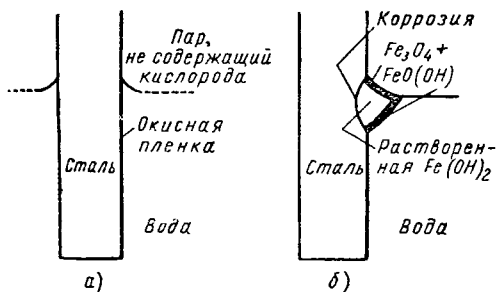
По ватерлинии продукты коррозии образовывались на поверхности раздела воздух—вода и приставали к поверхности металла в этих местах. Когда твердые продукты коррозии были удалены, обнаружилось, что металл подвергся серьезной коррозии: в металле, параллельно ватерлинии, образовался желобок. На основании всех этих наблюдений можно предположить, что металл переходит в раствор в виде ионов  $Fe^{2+}$ . Гидрат закиси железа, который, как показано ниже, заметно растворяется в воде, по-видимому, диффундировал от поверхности металла и на поверхности раздела воздух—

<sup>1</sup> Маловероятно, чтобы во время переноса окалины состав ее изменился, хотя эта возможность и не исключена. Обычно считают, что значительно более толстый слой окалины, образующийся в работающих котлах, в основном состоит из магнетита; однако желательно, чтобы ее состав был более тщательно исследован.

<sup>2</sup> Поттер предостерегает против принятия метода измерения водорода в качестве меры котельной коррозии: какое-то количество водорода может циркулировать в системе неоднократно и будет замеряться при отсчетах, в то время как остальное количество водорода может пройти по стальным трубам в топку и, следовательно, не будет учтено при измерении. Во всяком случае нас интересует не общая величина коррозии, а ее распределение.

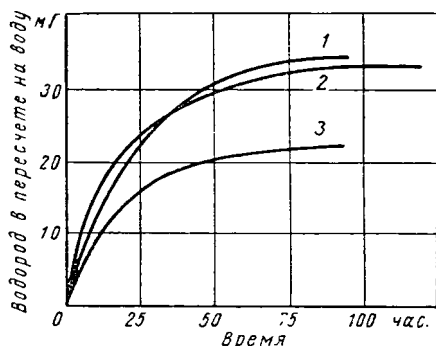
вода был превращен кислородом в менее растворимые соединения — магнетит и ржавчину; последние, если защита не применялась, образуются (по крайней мере, на некоторых участках ватерлинии) на каком-то расстоянии от металла. В то же время превращение гидрата закиси железа в менее растворимые соединения предохраняет воду от пересыщения ее закисью железа или гидратом закиси железа. Поэтому процесс коррозии продолжается неограниченное время и не подавляется, как это имело место в трубках, из которых воздух был удален.

При добавлении щелочи в воду в присутствии кислорода растворимость всех видов окислов железа и их гидратов понижается в связи с действием одноименного иона. Таким образом, в случае добавки соответствующего количества щелочи в растворе может находиться лишь очень немного гидрата закиси железа и выделение его не у поверхности металла (т. е. в объеме



Фиг. 87. Влияние кипящей воды на сталь в условиях:

а — анаэробных и б — аэробных (Гоулд и Эванс).



Фиг. 88. Выделение водорода на стали в кипящей воде в зависимости от времени (Тиль и Люкман):

1 — чистая вода без кислорода; 2 — чистая вода с кислородом; 3 — 0,01 н. NaOH без кислорода.

раствора) станет невозможным. По причинам, указанным ниже, образующаяся пленка, вероятно, состоит из магнетита, а не из гидрата закиси железа.

Протекание процесса выделения водорода находится в сильной зависимости от разновидности железного сплава, контактирующего с водой. Хаазе указывает, что в то время как на стали (в чистой воде или в очень разбавленном растворе) пузырьки газа появляются лишь при достижении температуры 95°, на чугуне уже при 60—80° наблюдается быстрое выделение водорода; этот процесс поддается измерению даже при температуре 40—45° [16].

**Взаимодействие между железом и кипящей водой.** Растворимость чистого гидрата закиси железа в чистой воде значительно выше, чем принято считать. Хотя в некоторых ранних работах, например Крюкова, было определено, что произведение растворимости гидрата закиси железа превышает  $10^{-14}$ , во многих работах эта величина приводится равной примерно  $10^{-15}$  и ниже. В этот вопрос была внесена ясность Арденом, работа которого дает основания считать, что в более ранних исследованиях не принимались достаточные меры предосторожности, чтобы удалить растворенный кислород из воды; поэтому выделялись значительно менее растворимые зеленые закисно-окисные соединения железа и это приводило к занижению результатов. Он определил, что истинное произведение растворимости  $[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$  равняется  $2,5 \cdot 10^{-14}$ , а произведение растворимости зеленого соединения  $6,4 \cdot 10^{-18}$  [17].

Из величин, полученных Арденом, следует, что если в воде не содержится растворенный кислород и если ее pH поддерживается равным 7

с помощью солей, оказывающих буферное действие, то насыщенный раствор гидрата закиси железа будет  $\frac{2,4 \cdot 10^{-14}}{(10^{-7})^2} = 2,4 \text{ М}$  по отношению к ионам двухвалентного железа, тогда как в кислой воде растворимость будет выше. Наоборот, добавка щелочи в результате повышения концентрации ионов  $[\text{OH}^-]$  понизит равновесную концентрацию ионов  $[\text{Fe}^{2+}]$ ; в присутствии гидроокиси натрия гидрат закиси железа можно в большом числе случаев рассматривать как умеренно растворимое соединение<sup>1</sup>.

Растворимости магнетита, окиси железа и гидрата окиси железа значительно ниже растворимости гидрата закиси железа<sup>2</sup>. Поэтому, если ввести даже очень небольшое количество ионов трехвалентного железа в воду, содержащую ионы двухвалентного железа, но не насыщенную по отношению к твердому гидрату закиси железа, она сразу окажется сильно пересыщенной по отношению к магнетиту или гидратированному магнетиту; это объясняет, почему в более ранних определениях растворимости гидрата закиси железа неизменно получались слишком низкие значения: меры для удаления следов кислорода, принимавшиеся при этих определениях, были недостаточными.

Теперь легко понять, почему при неравномерном распределении кислорода, растворенного в котловой воде, имеются хорошие условия для протекания питтинговой коррозии; это объясняется тем, что на всех участках, где кислород не доходит до металлической поверхности, образовавшийся у этой поверхности растворимый гидрат закиси железа превратится в несвязанный с металлом магнетит (в крайних случаях, возможно, в ржавчину), на некотором расстоянии от непосредственного места коррозии; на таких участках процесс коррозии будет продолжаться неограниченное время.

Доказательство самопроизвольного превращения двухвалентного железа в трехвалентное дает работа Шикорра, в которой было показано, что гидрат закиси железа, приготовленный путем добавления щелочи к растворам солей двухвалентного железа, иногда распадается на магнетит и водород. Позднее Уэнклин обнаружил, что такого распада у чистого гидрата закиси железа не происходит; он остается неизменным в контакте с водой даже при 100°, однако водород выделялся при комнатной температуре в присутствии избытка сульфата закиси железа, если перед осаждением щелочью в раствор вводились некоторые вещества; к числу этих веществ относятся хлорид платины, коллоидная платина, сульфат никеля, порошкообразные никель и медь. Данные Уэнклина были в основном подтверждены и дополнены работой Шипко и Дугласа, которые нашли, что при температуре выше 178° в результате распада гидрата закиси железа образуется также металлическое железо. Если считать, что первым эффектом нагревания гидрата закиси железа является потеря воды, то эти факты легко можно понять, поскольку при любой температуре ниже 570° закись железа должна распадаться сразу на железо и магнетит (стр. 32). Поведение гидрата закиси железа изучалось в работах [20].

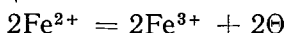
Наблюдения Уэнклина, показывающие, что распад гидрата закиси железа легко происходит в присутствии металлической фазы типа платины или меди,

<sup>1</sup> При определенной температуре, очевидно, неизвестной, гидрат закиси железа должен терять воду, образуя закись железа; ниже этой температуры растворимость безводной закиси железа больше, чем гидрата закиси железа. Однако закись железа метастабильна и должна распадаться на железо и магнетит при температуре ниже 570°; при температурах работы большинства котлов эта реакция, по-видимому, протекает медленно (стр. 34).

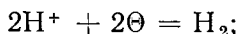
<sup>2</sup> В. Фейткнехт [18] дает значения произведений растворимости для соединений  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOОН}$   $10^{-42}$  и  $10^{-38}$  соответственно. Значение произведения растворимости для магнетита должно быть очень низким, поскольку желатинообразные осадки гидрата закиси и гидрата окиси железа при смешении сразу образуют черный осадок, который, как было обнаружено, после его высушивания обладает магнитными свойствами [19].



дают основания предполагать, что превращение это электрохимическое. По-видимому, анодная реакция



сопровождается катодной реакцией



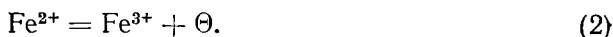
последняя, несомненно, идет в несколько стадий.

Если принять эту точку зрения на реакцию Шикорра, то образование пленки магнетита на стальной поверхности, находящейся в горячей воде, можно выразить с помощью нескольких простых реакций:

Анодная



после которой в небольших размерах происходит



Катодная



после которой происходит



или



Вследствие очень низкой растворимости магнетита, он должен стать стабильной твердой фазой, как только концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  превысит какую-то определенную, но очень низкую величину; поэтому пленки, образующиеся на железе, скорее представляют собой магнетит, а не относительно легко растворимые закиси или гидрат закиси железа. Кроме того, поскольку для реакции (2) требуется металлическая поверхность, то есть основание ожидать, что магнетит образуется в виде пленки в тесном контакте с металлом и, следовательно, должен оказывать защитное действие при условии, что кислород в воде отсутствует. Однако в присутствии кислорода растворенный гидрат закиси железа может превратиться в магнетит на некотором расстоянии от поверхности, где он, конечно, не может проявить защитные свойства; поэтому коррозионный процесс будет продолжаться.

Следует отметить работу Линненбома, посвященную реакции между чистым железом и водой в отсутствие кислорода; примененное им железо было в виде порошка или фольги, подвергавшейся попеременно окислению и восстановлению с целью получения большей поверхности. При комнатной температуре поверхность железа оставалась по внешнему виду блестящей и серебристой даже по прошествии 42 дней пребывания в воде. В растворе же по истечении лишь нескольких часов был обнаружен сильный «эффект Тиндала». Очевидно, образовывалось коллоидное вещество; по прошествии 4 дней значение рН равнялось 9,3, а содержание растворенного железа равнялось  $4 \cdot 10^{-5}\%$ . Это содержание постепенно снижалось и по прошествии примерно 30 дней достигло  $8 \cdot 10^{-6}\%$ . По мнению Линненбома, продуктом реакции при комнатной температуре был гидрат закиси железа. Видимый черный магнетит наблюдался лишь в некоторых случаях, когда в систему проникал воздух, или после того, как кислород вводился в нее умышленно. При  $60^\circ$  образование черного магнетита происходило довольно быстро даже в отсутствие кислорода и по прошествии 10 дней содержание железа составляло лишь  $8 \cdot 10^{-7}\%$ , что говорит об образовании менее растворимого вещества. В опытах в автоклаве при температуре  $300^\circ$  было получено много черного магнетита; содержание в воде железа было выше, хотя со временем оно понижалось и приближалось к  $5 \cdot 10^{-6}\%$ , как к минимальному значению.

На основании этих опытов можно сделать предположение, что в случае взаимодействия чистого железа с водой, не содержащей кислорода, реак-

ция (2) не является существенной при комнатной температуре и что основным продуктом реакции является коллоидный раствор гидрата закиси железа; в то же время при 60° или более высоких температурах реакция (2) протекает со значительной скоростью и приводит к образованию магнетита как главного продукта реакции; следствием этого является снижение растворенного железа. Эти опыты не исключают возможности образования невидимой пленки из магнетита при комнатной температуре, но это не имеет значения при рассмотрении процессов, протекающих в котле. Линненбом выражает свои выводы несколько по-иному, однако суть дела не меняется и по существу его взгляд не отличается от изложенного здесь. Работа его [21] заслуживает изучения.

Возвращаясь к реакциям при более высоких температурах, мы должны считать, что сперва катодная и анодная реакции могут начаться в различных точках металлической поверхности, но по мере образования равномерной окисной пленки по всей поверхности реакция (1) должна протекать в внутренней поверхности этой пленки, причем ионы двухвалентного железа двигаются наружу сквозь пленку, как это имеет место при высокотемпературном окислении; реакция (2), вероятно, протекает на внешней поверхности раздела (окалина — вода). Реакции (3) и (4) также протекают на внешней поверхности; таким образом выделяется водород, а толщина пленки увеличивается. По-существу, здесь действует тот же механизм, что и предложенный Вагнером и др. (глава II) для окисления металлов при нагревании в сухом воздухе. Однако в данном случае поставщиком ионов кислорода, вступающих во взаимодействие с ионами (прибывающими через пленку) и образующих на внешней поверхности пленки свежие слои окисла, являются не молекулы кислорода воздуха, а адсорбированные молекулы воды, которые потеряли свой водород при катодной реакции.

**Влияние разрушения окалины.** В котлах, работающих при низких температурах, процесс коррозии стали замедляется, когда на ней образуется еще сравнительно тонкий слой окалины. Однако при более высоких температурах слой окалины вскоре становится толстым и наступает опасность его растрескивания под действием напряжений, возникающих вследствие различия в термическом расширении при более быстрых изменениях рабочей температуры. Небольшие трещины в слое окалины создают обычное опасное сочетание большого катода и маленького анода, приводящее к интенсивной локализованной коррозии. Очевидно, необходимы меры, не допускающие слишком быстрого остывания котлов с высоких температур, так как если только в слое окалины образуются трещины, то может наступить интенсивная коррозия<sup>1</sup>. Даже если бы котел мог работать при постоянной температуре, истирание, обусловленное ударяющимися частицами, или, быть может, эрозия в результате действия движущегося с большой скоростью водяного потока, вероятно, нарушили бы в отдельных местах целостность слоя окалины, что привело бы к тяжёлым последствиям [22].

**Изменение структуры и свойств стали под воздействием водорода.** На стр. 28 объяснялось, что в процессе окисления на воздухе при относительно невысоких температурах рост пленки контролируется движением (физическим) ионов сквозь пленку, так что рост пленки, быстрый вначале, замедляется с ее утолщением. В котловой воде, по-видимому, выделение водорода с утолщением пленки также замедляется (фиг. 88). Однако при окислении в отсутствие влаги при еще более высоких температурах иногда случается, что одна из реакций не может успевать за максимально возмож-

<sup>1</sup> Поттер делает следующее полезное замечание: «Важным обстоятельством, связанным с остыванием котлов (даже временным), является то, что части системы, находящиеся обычно под давлением, могут оказаться под вакуумом. Маловероятно, чтобы эти части были надежно герметизированы и кислород и углекислый газ из атмосферы засасываются в них, что в итоге является вредным для поверхностей котла».

ной скоростью диффузии сквозь пленку и в таких случаях пленка продолжает расти с постоянной скоростью. Аналогичный случай, когда контролирующей процесс коррозии является реакция, а не диффузия, может иметь место при очень высоких температурах в котле. Предположим, например, что реакция (4а) или (4б) определяет скорость процесса коррозии; в этом случае атомарный водород накопился бы, а скорость коррозии с утолщением окисной пленки не снизилась бы в сколь-либо заметной степени. Это может привести к новым затруднениям. Предположим, что атомарный водород не может уйти с паром в виде молекулярного водорода с достаточной быстротой; тогда образуется градиент концентрации и атомарный водород будет диффундировать в металл, в результате чего создается высокое давление молекулярного водорода во внутренних пустотах; в таких условиях можно ожидать охрупчивания или растрескивания. Поттер сообщает, что в некоторых английских котлах высокого давления наблюдалось изменение свойств стали и происходило ее охрупчивание даже на глубинах значительно ниже поверхности; при этом перлит превращался в феррит (железо), по-видимому, вследствие замещения углерода водородом. Он полагает, что превращение карбида в феррит само по себе достаточно для объяснения наблюдавшегося ухудшения механических свойств [23].

Вычисления, в основу которых были положены плотности, подтверждают мысль Поттера, что обезуглероживание само по себе вызвало бы ухудшение свойств без дополнительных допущений о разрывах в металле в результате действия газа под высоким давлением. Если водород превращает карбид железа в железо, то металл, очевидно, должен стать пористым, поскольку (если принять, что плотности  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}$  соответственно равны 7,40 и 7,86), грамм-молекула  $\text{Fe}_3\text{C}$  должна занимать около 24 мл, а соответствующий ей объем трех грамм-атомов железа равен лишь 21 мл<sup>1</sup>. При доступе воды к порам, образовавшимся в местах, где сначала находился перлит, оставшееся железо под воздействием воды почти определенно могло бы превратиться в магнетит, поскольку отдельные зерна железа слишком малы, чтобы оксидная оболочка могла их достаточно хорошо защитить. Таким образом, если первоначальные перлитные участки образуют непрерывную цепочку или они расположены достаточно близко друг к другу, вся обезуглероженная зона, вероятно, превратится в окисел. По-видимому, степень окисления обезуглероженного слоя может зависеть от металлографической структуры стали в начальном состоянии.

Идея о том, что водород является главной причиной растрескивания в котлах, уже долгое время поддерживается Цаппфе, но механизм, предложенный им, довольно сильно отличается от изложенного, так как он предполагает, что возрастает давление газа, до тех пор пока оно не превысит силы сцепления в металле и не произойдет разрыва. Возражая против этой точки зрения, Шредер и Берк привели фотографии котельных трещин, на которых никаких следов обезуглероживания не было. Однако такое доказательство само по себе еще не является достаточным, чтобы окончательно отбросить мысль об участии в рассматриваемом процессе газа при высоких давлениях, так как растрескивание могло быть вызвано молекулярным водородом. Действительно, данное количество атомарного водорода дает вдвое больше молекул  $\text{H}_2$ , чем  $\text{CH}_4$ , и, следовательно, создает в 2 раза большее давление. Этому должен быть противопоставлен тот факт, что  $\text{H}_2$  может улетучиваться в условиях, где  $\text{CH}_4$  этого сделать не может<sup>2</sup>. Однако Шредер и Берк, вероятно, правы в том, что растрескивание, обусловленное водо-

<sup>1</sup> Эти цифры вычислены по плотностям при комнатной температуре; данных для расчета при рабочей температуре не имеется, но, по-видимому, и в этом случае вывод был бы таким же.

<sup>2</sup> Деш, данные которого приводит Поттер, извлекал  $\text{CH}_4$  из стали, претерпевшей щелочное растрескивание, путем сверления ее под ртутью; такой стали была возвращена пластичность путем нагревания ее в течение некоторого времени примерно до 900°.

родом, имеет значение лишь при высоких температурах, при которых, как убедительно было показано различными исследователями, включая и Поттера, обезуглероживание действительно происходит. С этими двумя противоположными точками зрения можно подробнее ознакомиться в работах [24].

По-видимому, этот вид повреждения редко имеет место на силовых станциях ряда стран континентальной Европы, но он довольно часто встречается в Англии и в значительной степени в США и России. Возможно, что на английских станциях незначительные количества примесей являются ядами и препятствуют протеканию реакций (4а) и (4б), которые позволили бы водороду выделяться безболезненно с паром; при этих условиях может происходить накопление атомарного водорода с последующим охрупчиванием. Ядом может служить мышьяк из сплавов, которые в Англии часто применяются для конденсаторных труб, или сероводород, образующийся из сульфидных включений, расположенных на поверхности стальных труб. В настоящее время по этому вопросу определенных данных нет, но исследования в этом направлении ведутся.

Пока рост пленки окалина контролируется процессом прохождения ионов сквозь эту пленку, некоторое различие между химическим составом стали в одной части поверхности и другой не должно влиять на скорость окисления, пленка должна быть почти равномерной по толщине, коррозионное разрушение стали происходит равномерно; это наблюдается в случае котлов низкого давления. Как только скорость процесса начинает контролироваться реакцией, происходящей на границе раздела фаз, действие факторов, благоприятствующих образованию окалина, равномерной по толщине, прекращается; действительно, поверхность металла под толстым слоем окалина, образующейся при высокой температуре, становится неровной; в ней появляются многочисленные углубления, имеющие форму блюдца.

Уместно задать вопрос: способствуют ли твердые вещества, выделяющиеся из воды, образованию водорода, если учесть, что такие отложения могут затруднить теплопередачу и вызвать необычно большое повышение температуры. По этому поводу существуют разные мнения. Отложения тоже могут оказывать влияние по-разному, так как в случае наличия в них микроскопических пор, становится возможным концентрирование некоторых растворенных соединений на участках, прикрытых отложением. Железо при высоких температурах, подобно цинку при обычных температурах, может легко вытеснять водород как при низких, так и при высоких значениях pH; имеется промежуточная область, где коррозия идет медленно. Если в воде содержатся повышенные количества щелочи, то концентрация щелочи под осадком может достигнуть высоких значений, при которых идет коррозия с выделением водорода; это может привести к охрупчиванию<sup>1</sup>. Однако почти такой же эффект может получиться и в условиях, когда вода содержит слишком мало щелочи. В одном случае, наблюдавшемся в Америке, трубы разрушились в местах, расположенных недалеко от барабана, когда они были лишь незначительно наклонены к горизонтальной плоскости; при их исследовании было отмечено исчезновение карбидов из стали, а также наличие межкристаллитных трещин, что, как описано в литературе, «является характерным для других случаев водородного охрупчивания». В этом случае содержание щелочи в воде было слишком низким. В воду была добавлена щелочь, а также сульфит, и в течение последующих трех лет больше неприятностей не было.

Конечно, неразумно делать обобщения на основании единичного примера, но статья, в которой он описывается, содержит сведения, заслуживающие изучения [25].

<sup>1</sup> Поттер считает, что в этих условиях между скоростью диффузии водорода через сталь и скоростью реакции водорода с  $\text{Fe}_3\text{C}$  может установиться легко нарушающееся равновесие, зависящее от температуры.

Если в воде содержится слишком много щелочи, под окалиной может образоваться опасная концентрация щелочи. Место под окалиной является «убежищем» для нее; иногда, очевидно, такие убежища образуются и в отсутствие окалины. Концентрирование щелочи может привести к описанным выше разрушениям, причиной которых является водород. Концентрирование щелочи в местах застоя наблюдается при щелочном растрескивании, встречающемся в клепаных котлах (оно описывается ниже), но в этом случае концентрирование происходит в щелях между листами котельной стали или вокруг заклепок, а не под отложениями или окалиной. Некоторые натриевые соединения, специально добавляемые для регулирования состава воды или для удаления кислорода (фосфат, сульфат или сульфит натрия) весьма способствуют образованию участков, где концентрируется щелочь; Лестер считает, что отложения  $\text{NaFePO}_4$  особенно опасны. Холл рекомендует добавлять соли калия, поскольку их растворимость выше, чем у натриевых солей. При умягчении воды с помощью цеолита можно было бы в процессе регенерации цеолита вместо хлористого натрия пользоваться хлористым калием [26].

**Применение летучих щелочей.** Регулирование щелочного режима воды с помощью гидроокиси натрия или калия дает эффект лишь на тех частях поверхности, которые соприкасаются с котловой водой. Чтобы предотвратить коррозию на других участках системы, необходима летучая щелочь. Для этой цели (главным образом в Германии) используется аммиак. В случае применения аммиака важную роль играют условия равновесия между аммиаком и углекислотой; данные об этих условиях могут быть найдены в диаграммах и таблицах, приводящихся в работе Уира [27].

В этих целях в настоящее время широкое применение нашли различные органические основания. Они рассматриваются на стр. 171 [28].

**Медь в котловой воде.** Существуют различные мнения по вопросу о том, увеличивается ли коррозия трубок при наличии меди в воде. В большинстве случаев медь в котловой воде в каких-то количествах содержится; причиной этого является коррозия (медленная) конденсаторов или других частей оборудования, изготавливаемых из медных сплавов. В тех случаях, когда щелочность воды достаточная (причем и в других отношениях вода является пригодной), медь должна уходить со шламом в виде окиси меди или основной соли. При загрязнении воды аммиаком или аминами, попадающими из сточных вод, коррозия медных сплавов может увеличиться (если в воде содержится кислород) и может создаться опасность выделения на трубах металлической меди. Существуют и другие условия, помимо высокого содержания аммиака, могущие привести к выделению металлической меди. Если учесть, что металлическая медь должна являться катализатором реакции Шикорра, то, по крайней мере, теоретически возможно увеличение толщины слоя магнетита в местах осаждения меди. Это может означать, что на других участках пленка магнетита будет оставаться относительно тонкой. Разберем вопрос, где будут протекать процессы, описываемые уравнениями, приведенными на стр. 403, для случая поверхности, некоторые участки которой покрыты медью. Уравнение (1) (образование катионов двухвалентного железа) может беспрепятственно происходить на участке, свободном от меди, в то время как реакции (2), (3) и (4), приводящие к образованию магнетита, будут протекать на меди; магнетит полностью закроет медь и процесс прекратится, пока не высидится свежая порция металлической меди; на участке, не покрытом медью, коррозия может продолжаться беспрепятственно (при этом образование магнетита относительно невелико); это может рассматриваться как возможное объяснение образования питтингов, хотя уверенности в правильности такого объяснения нет [29].

Во время второй мировой войны, вследствие действий врага, вода, применявшаяся на некоторых лондонских силовых станциях, стала загрязненной

и содержание в ней аммиака достигло ненормально высоких значений; металлическая медь часто наблюдалась в магнетитовой пленке, образовавшейся на трубках, особенно около развальцованных концов. Толщина пленки магнетита была порой феноменальной: диаметр нароста иногда достигал 3,8 см; эти наросты обладали слоистой структурой и часто между слоями обнаруживалась металлическая медь. Аналогичный вид коррозионных поражений встречался и на одной американской станции [30].

В то время казалось естественным связать такое окисление с присутствием металлической меди; в случае правильности этого предположения объяснение, предложенное выше, по-видимому, наиболее логично. Многие специалисты, однако, считают, что медь не являлась причиной необычного окисления; они полагают, что в случае, приведенном выше, вероятно, одна и та же причина привела к образованию осадков металлической меди и ненормально большой коррозии котла; эта причина — загрязнение воды. По сообщению Гилхэма, в Англии с помощью методов, применяющихся химиками силовых станций, медь была обнаружена в  $\frac{2}{3}$  котлов (возможно, что более чувствительными методами медь была бы обнаружена и в других котлах); около половины из них подверглись коррозионному воздействию. Цифры, относящиеся только к котлам, работающим при давлении пара выше 24,6 атм, следующие [31]:

	Медь обнаружена	Медь не обнаружена
Коррозия обнаружена . . . . .	133	24
Коррозия не обнаружена . . . . .	292	185

Медь может быть определена в котельной воде с помощью диэтилтиокарбамата натрия. На многих силовых станциях при концентрации меди ниже 0,5-10<sup>-6</sup>% определения производят, собирая ее на ионообменных фильтрах. Описаны и другие методы определения меди [32]. Вопрос об использовании стали, содержащей медь, для котельных труб должен рассматриваться в ином аспекте. Тщательные эксперименты, проведенные в Теддингтоне на модели шотландского котла, дают основание считать, что медь понижает питтинговую коррозию в необработанной воде, содержащей значительные количества солей, но в условиях воздействия такой же воды, обработанной щелочью, в которых питтинговая коррозия незначительна и в случае обычной углеродистой стали, она не дает никаких преимуществ [33].

**Оседающие частицы как препятствие для доступа кислорода.** В станционных котлах старого образца, работающих при низком давлении, образование питтингов в котельной воде, содержащей кислород, часто увязывают с оседанием посторонних частиц; такими частицами могут быть чешуйки взвешенной в растворе окалины или ржавчины (возможно, даже частицы накипи, занесенные из другой части котла или из питательного тракта). Обычно принято считать, что они действуют как местные экраны, препятствующие подходу кислорода. Некоторые специалисты идут дальше, предполагая, что экранированный участок представляет собой маленький анод, а поверхность, его окружающая, к которой доступ кислорода не затруднен, — большой катод; образование питтингов, таким образом, приписывается токам дифференциальной аэрации. Такой механизм возможен в условиях, когда имеет место концентрирование солей близ нагревательной поверхности. Однако там, где вода остается относительно чистой, более вероятно, что коррозия под осевшими частицами протекает с водородной деполяризацией, причем выделение газообразного водорода происходит непосредственно на этих участках. Гидрат закиси железа продвигается вперед и с помощью растворенного кислорода превращается в магнетит; это происходит сразу же за экранированной поверхностью; такой процесс может продолжаться неограниченно долго, так как возможность пересыщения жидкости гидратом закиси железа или окислом на месте, где происходит коррозия, предотвращается.

**Допустимые пределы содержания кислорода.** В котлах, работающих при давлениях слишком низких, чтобы вызвать щелочное растрескивание или обезуглероживание, можно в достаточной для практических целей степени снизить коррозию путем регулирования содержания кислорода в воде на низком уровне и небольшого подщелачивания воды. Значительную часть кислорода и других газов можно удалить термическим путем, например подавая предварительно нагретую воду в распыленном состоянии в камеру, откуда воздух был откачен. При этом одновременно будет удалена значительная часть углекислоты, но кислотность, обусловленная наличием минеральных кислот, сохранится.

В другом деаэрационном устройстве вода, которая предварительно нагревается почти до точки кипения, протекая по трубам, окруженным горячим паром, входит в деаэрационную камеру; в последней ее поток направляют на ряд тарелок, где она соприкасается непосредственно с поднимающимся вверх не содержащим воздуха паром, который уносит выделяющиеся газы [34].

Не устанавливая специального деаэрирующего устройства, можно достигнуть значительного снижения содержания кислорода, если воду, пополняющую убыль, вводить в конденсатор, в котором уже имеется низкое давление; Поттер считает, что если количество воды, пополняющей убыль, исчисляется лишь 1—2%, то таким путем можно снизить содержание кислорода до  $2 \cdot 10^{-6}$  %.

По мнению Хеймера, в котлах, работающих при давлениях примерно до 32 атм, содержание кислорода не должно превышать 0,05 мл/л, а в котлах высокого давления, максимальное содержание кислорода 0,02 мл/л<sup>1</sup>; такая величина, как он считает, может быть достигнута с помощью механической деаэрации или путем добавления к воде сульфита натрия. Джонсон полагает, что в закрытой питательной системе с уравнительным резервуаром, должным образом покрытым паром при небольшом положительном давлении, имеется возможность поддерживать содержание кислорода в стационарных условиях на уровне, значительно ниже 0,03 мл/л; эта величина при переменных условиях возрастает<sup>2</sup>. Хьюсон считает, что в больших силовых установках не представляет особого труда добиться значения, равного 0,01 мл/л, если пользоваться хорошо спроектированной закрытой питательной системой [35].

**Химическая деаэрация.** В тех условиях, когда термическая деаэрация не дает достаточного снижения концентрации кислорода, это достигается путем добавки химических реагентов. На силовых станциях на них обычно смотрят как на вторую линию обороны, а в некоторых случаях, вероятно, можно обойтись и без них. По мере улучшения конструкций последнее замечание будет относиться к все возрастающему числу силовых станций.

Из химических веществ, пригодных для удаления кислорода, все еще часто применяют сульфит натрия, хотя в области более высоких температур следует применять гидразин. Сульфит, взаимодействуя с кислородом, превращается в сульфат, однако в некоторых водах такая реакция протекает медленно и это следует учитывать при решении вопроса о применении сульфита.

Некоторые вещества, находящиеся в болотной воде, по-видимому, тормозят удаление кислорода сульфитом. Ионы металлов, таких, как кобальт и медь, наоборот, ускоряют этот процесс; медь часто приходит в воду из конденса-

<sup>1</sup> В приводимых здесь цифрах мы предпочли сохранить размерность, которой пользуется автор статьи. Но пользование размерностью мл/л имеет тот недостаток, что при этом нужно оговаривать давление и температуру. 1 мл/л при нормальных условиях соответствует  $1,43 \cdot 10^{-4}$  % (вес).

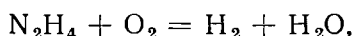
<sup>2</sup> Поттер отмечает, что это зависит от конструкции котла; при современном конструировании обращают особое внимание на максимальное уменьшение возможности изменения условий.

торных и других трубок; соли кобальта иногда добавляются для этой цели умышленно, поскольку они более эффективны, чем медь<sup>1</sup>.

При применении сульфитной обработки конденсат получается кислым, особенно в котлах высокого давления. Это происходит, вероятно, потому, что в результате гидролиза образуются следы сернистого газа, уходящие с паром. Для котлов с очень высоким давлением сульфит совершенно непригоден; он может даже вызвать сильную коррозию; при температуре около 250° он восстанавливается железом или водородом, по-видимому, до сульфида, присутствие которого в котле крайне нежелательно [36].

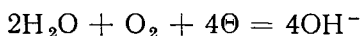
Гидразин в настоящее время используется на ряде стационарных котлов высокого давления, включая и барабанные котлы, а также котлы Бенсона. Для удаления кислорода гидразин следует вводить в количестве, значительно превышающем теоретически необходимое. Некоторые рекомендуют избыток в 150—200%, а на одной Британской силовой станции достаточным оказался избыток в 50%. В вопросе о пригодности гидразина нет единого мнения, хотя он, очевидно, дает положительные результаты на некоторых больших станциях, включая и Леверкузенскую станцию (стр. 425). Значительная доля неуверенности обусловлена тем, что в присутствии гидразина обычными методами не удается произвести количественный анализ на кислород; аналитик может считать, что кислорода в воде нет, тогда как на самом деле он в ней содержится. Методы определения содержания кислорода в присутствии гидразина разрабатываются Поттером (стр. 413).

Реакция между кислородом и гидразином может быть ускорена, если пропускать воду, предварительно подогретую, через слой угольного катализатора. Тот факт, что небольшие количества гидразина и кислорода могут сосуществовать в воде, показывает, что такие реакции, как

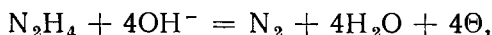


в объеме воды протекают лишь очень медленно. Все согласны с тем, что реакция кислорода с гидразином, если она имеет место, происходит на стенках; но в вопросе о том, заключается ли она в непосредственном взаимодействии между молекулами адсорбированного кислорода и адсорбированного гидразина с образованием азота и воды или (как полагает Стоунз) кислород превращает магнетит в окись железа, которую гидразин снова восстанавливает в магнетит (в результате этого исчезают как кислород, так и гидразин), единого мнения нет. Медь, по-видимому, действует как катализатор, а соли марганца, безусловно, ускоряют реакцию.

Автор данной книги склонен думать, что полезное действие гидразина в котлах объясняется не обычным взаимодействием с кислородом, которое протекает медленно и неуверенно, а тем, что в присутствии гидразина становится возможной еще одна анодная реакция; согласно этой точке зрения действие гидразина аналогично действию протектора из магния или цинка (стр. 265). В отсутствие гидразина катодному восстановлению кислорода



количественно соответствует вредный анодный коррозионный процесс ( $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\Theta$ ). В присутствии же гидразина катодную реакцию сопровождает безвредная анодная реакция



<sup>1</sup> Берри обращает внимание на необходимость применения при анализе спиртов (первичных или вторичных), предотвращающих порчу растворов сульфита из-за окисления его под действием воздуха и превращения в сульфат; вероятно, спирты нарушают цепь автокаталитической реакции, происходящей при окислении; возможно, что в болотных водах содержатся аналогичные соединения, способные нарушить цепь реакции. Следы ионов меди благоприятствуют цепной реакции.



так что коррозии железа не происходит. Согласно этой точке зрения, одновременно с предотвращением коррозии из воды удаляется растворенный кислород. Это видно из уравнения, получающегося в результате суммирования этих двух реакций:



Такие реакции должны, вероятно, протекать легче на меди, чем на окалине.

Этот механизм, пока гипотетический, находится в соответствии с результатами немецких лабораторных экспериментов, в которых воздух (очищенный от углекислоты посредством пропускания его через раствор щелочи) проходил над железной пластинкой, погруженной в конденсат; это, естественно, вызывало коррозию и количество соединений железа, образовавшихся взвесь в воде, со временем непрерывно увеличивалось и достигло по истечении 8 час. 24,5 мг. При наличии в воде 0,6 г/л гидразина содержание железа в воде по прошествии этого же срока равнялось 0,02 мг/л, что даже несколько меньше, чем в первоначальном конденсате. Ясно, что гидразин не удалял кислород, поскольку последний пропускался через воду; если не рассматривать гидразин как адсорбирующийся на поверхности металла ингибитор, то его влияние можно уподобить действию протектора [37].

Хотя упомянутая экспериментальная работа проводилась при комнатной температуре и при концентрациях гидразина, значительно превышающих концентрации, применяемые в котельной практике, она, очевидно, может помочь в уточнении вероятного механизма действия невысоких концентраций гидразина при высоких температурах; она дает основание полагать, что факт длительного сосуществования гидразина и кислорода совсем не значит, что гидразин не эффективен с точки зрения предотвращения коррозии.

Опыт применения гидразина на разных силовых станциях различный, но в большинстве случаев сообщения об этом опыте благоприятны. Случай на одной из английских силовых станций, где применение сульфита дало неудовлетворительные результаты, а гидразин показал себя с хорошей стороны, описан в работе [38].

Данные об английских станциях были сообщены автору Рисом [39]. Опыт американских станций описан в литературе [40]. Общая информация по рассматриваемому вопросу приводится в работах [41]. Опыт немецких станций разбирается на стр. 426. Другие точки зрения приводятся в работе [24]. При чтении работ по гидразину следует помнить о трудностях количественного определения кислорода и гидразина при совместном их присутствии в воде.

Гидразин токсичен при вдыхании; он вызывает раздражение глаз и вредно действует на кожу; при его использовании необходимо соблюдать меры техники безопасности, но для тех, кто хорошо знает его свойства, гидразин, по-видимому, не более опасен в обращении, чем каустическая сода или концентрированная серная кислота. Однако существуют разные точки зрения в отношении того, насколько серьезна опасность для здоровья при применении гидразина [43].

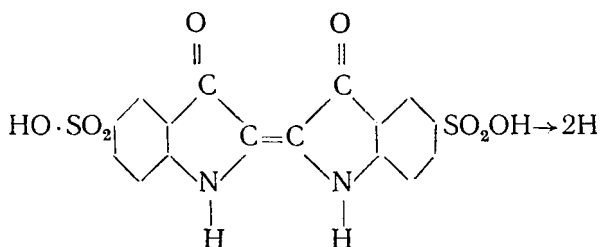
**Количественное определение кислорода в воде.** Аналитическое определение кислорода в котловой воде не может быть рассмотрено здесь в деталях, однако отдельные замечания могут быть полезными. Большинство методов можно разделить на две группы. К первой относятся те методы, которые используют принцип, разработанный Винклером; в этом классическом методе к воде сначала добавляется соль марганца, а затем щелочь для осаждения гидроокиси марганца, которая затем взаимодействует с находящимся в воде в свободном состоянии кислородом, образуя гидроокисные соединения, в которых марганец обладает более высокой валентностью; при добавлении иодистого калия эти гидроокиси освобождают эквивалентное количество

иода, которое можно количественно определить титрованием гипосульфитом. В более позднем варианте этого метода йод определяется фотометрически, при этом используется поглощение ионом  $J_3^-$  волны света длиной, близкой к ультрафиолетовой области, или наличие синего цвета, образующегося при добавлении крахмала; тот же синий цвет часто применяют, чтобы определить конец титрования, однако электрометрическое определение конца реакции более надежно. Янсен и Смит отмечают, что в методах, в основу которых положен метод Винклера, точность зависит от определения конечной точки титрования с минимальным промедлением. Они описали электрическую схему, с помощью которой выполняется все, что необходимо, и показали, что в тех условиях, когда следует ожидать помех, их можно в значительной степени избежать, если работать быстро.

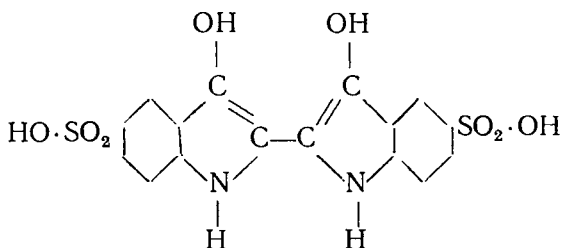
Методы второй группы преимущественно электрохимические; они основаны на измерении количества электричества, получающегося в результате катодного восстановления кислорода до  $OH^-$ ; принципы этого метода были в значительной степени разработаны в лаборатории Тедтом, который применил их также и на практике; в Англии интерес вызывает электролизер Хирша, применяемый для этой же цели.<sup>1</sup>

Детали йодного метода разбираются в работе [44]. Принципы и практика применения метода катодного восстановления кислорода описаны в литературе [45].

Колориметрический метод, основанный на применении индигокармина, не входит ни в ту, ни в другую группу. Если индигокармин восстанавливается глюкозой или амальгамированным цинком, то вещество синего цвета, обладающее нижеприведенной формулой, переходит в желтовато-зеленом лейкооснование:



Невосстановленное окрашенное вещество



лейкооснование

При реакции с кислородом происходит изменение цвета в обратном порядке, и если в котловую воду добавить индикатор в восстановленном состоянии, то содержание кислорода в воде можно грубо определить на глаз; при более точном определении цвет сравнивают со стандартными растворами. В России, где этот метод широко используется на силовых станциях, приме-

<sup>1</sup> Поттер отмечает, что электрохимические методы в конечном счете зависят от калибровки с помощью химического метода.

няют соответствующую смесь раствора пикриновой кислоты (такого же цвета, как и у лейкооснования) и невосстановленного индигокармина. В Великобритании предпочитают стандарты неорганического происхождения, основанные на растворах соли кобальта (красного цвета), хлорного железа (желтого цвета) и соли меди (синего цвета). В присутствии глицерина с увеличением содержания кислорода цвет раствора меняется в такой последовательности: желто-зеленый → красный → пурпурный → сине-зеленый [46].

Трудности, встречающиеся при количественном анализе кислорода, связаны не только с очень низкими концентрациями кислорода, но и с возможным присутствием окислителей, например солей хлорноватистой кислоты (что при методах определения кислорода привело бы к завышенным результатам), или восстановителей, например сульфитов (в этом случае при некоторых методах анализа получались бы заниженные результаты). Эти, а также другие трудности, встречающиеся в практических условиях, со знанием дела разбирает в своих статьях Поттер (разработанный им метод отвечает требованиям Британского Главного управления по производству электроэнергии) [47]. К числу других работ, заслуживающих изучения, относятся статьи, указанные в литературе [48].

Помимо химических или электрохимических методов определения содержания кислорода, существует простой метод определения коррозионной активности воды, заключающийся в том, что в циркулирующей питательной воде у смотрового окна устанавливают шлифованный образец из малоуглеродистой стали: если в воде кислород имеется даже в небольших количествах, то внешний вид образца заметно меняется. Такой простой метод контроля весьма широко применяют в Германии. Аналогичный принцип был использован в приспособлении, разработанном применительно к котлам много лет тому назад одной Шотландской фирмой, однако в Англии он не получил широкого применения.

**Рекомендации по содержанию щелочи в воде.** Как бы ни было мало содержание кислорода в воде, обычно рекомендуют ее подщелачивание, если только оно не было осуществлено в результате обработки воды с целью ее умягчения или с какой-либо другой целью. В условиях, когда отсутствует опасность щелочного растрескивания, желаемую щелочность можно обеспечить добавлением едкого натра; если же эта опасность существует, рекомендуется добавлять фосфат натрия (в случае необходимости совместно с едким натром) с таким расчетом, чтобы отношение  $\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{P}_2\text{O}_5$  находилось между значениями этого отношения в  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Это определяет верхний и нижний пределы содержания щелочи в воде (см. стр. 419).

В тех случаях, когда подщелачивание производится с помощью едкого натра, иногда рекомендуется, чтобы проба воды после ее охлаждения при добавлении капли фенолфталеина давала четкое розовое окрашивание; это, по-видимому, соответствует значению рН воды, равному примерно 8,4; однако многие специалисты (например, Джонсон, [35]) считают, что значение рН должно быть более высоким (стр. 416).

Замечание Поттера о том, что обычно принятая шкала рН не применима для условий работы котла, поскольку температура искажает эту шкалу неизвестным путем, вполне уместно; он, правда, добавляет, что если бы рН питательной воды при обычной температуре равнялся бы 10,5, то, как правило, это его устраивало бы. В большинстве случаев на силовых станциях питательная вода после добавки фенолфталеина и метилоранжа оттитровывается раствором азотной кислоты. При рН около 8,5 цвет фенолфталеина исчезает (расход азотной кислоты на титрование —  $P$ ), а при рН 4,5 цвет метилоранжа меняется (суммарный расход азотной кислоты на это титрование —  $M$ ). Считается, что  $P$  соответствует «свободной щелочи», а  $M$  — общей щелочности. Каково бы ни было истинное значение этих величин, в практи-

ческих условиях химик, занимающийся анализом котельной воды, быстро приобретает соответствующий опыт и на основании получаемых данных он может дать оценку качеству воды — не обладает ли она каким-либо особыми (возможно, вызывающими опасения) свойствами [49].

Хэймер [50] рекомендует, чтобы содержание щелочи, определяемое титрованием кислотой при индикаторе метилоранже, равнялось 15% от общего содержания твердых веществ, хотя в условиях, когда вода полностью деаэрирована, иногда бывает достаточно, чтобы содержание щелочи равнялось 10% от указанной величины [50].

**Органические добавки.** На протяжении многих лет различные органические вещества используются в котлах или в качестве составной части специальных котельных смесей и жидкостей, или они умышленно добавляются в воду, пополняющую убыль. Смеси, применяемые в котлах, часто содержат карбонат, фосфат (а иногда гидроокись) натрия вместе с танином, глюкозой или декстрином; по имеющимся сведениям некоторые из этих смесей ранее содержали силикат, однако в целесообразности его введения можно усомниться.

Танины широко используются в целях предотвращения питтинговой и общей коррозии в котлах, особенно в паровозных котлах. Однако танины представляют собой большой класс соединений и некоторые из них более эффективны, чем другие. Кроме того, разные танины и действуют по-разному: одни поглощают последние следы кислорода и, вероятно, они-то и действуют наиболее эффективно в подщелоченной воде<sup>1</sup>; другие образуют защитные пленки, вероятно, содержащие танат железа; третьи влияют на образование центров кристаллизации растворенных солей и способствуют тому, что растворенные соли выделяются в виде шлама и не образуют накипи. Таким образом, весьма целесообразным может оказаться применение смеси танинов. Лицо, определяющее состав смеси танинов, возможно, не всегда действует теоретически обоснованно, но с его опытом следует считаться.

Здесь следует сказать несколько слов об аминах, которые применяют и в системе парового отопления, и в силовых котлах. По механизму своего действия их можно разбить на две группы; амины, растворимые в воде, например циклогексиламин и морфолин, могут обезвреживать углекислоту, хотя они и не удаляют ее, поскольку она вновь появляется при вторичном нагреве конденсата в котле. Они более пригодны, чем аммиак для нейтрализации кислоты; такое действие, возможно, объясняется тем, что в их структуре имеются органические группы, благодаря которым молекулы адсорбируются на поверхности; кроме того, они в меньшей степени воздействуют в коррозионном отношении на медь. По данным Финнегана [51], эти вещества должны добавляться в количествах, обеспечивающих повышение рН конденсата до 8,4—9,0.

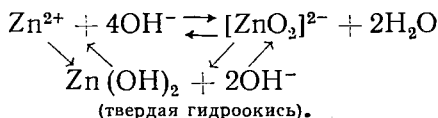
Менее растворимые амины, вроде октадециламина, гексадециламина и диоктадециламина, не удаляют углекислоты, а образуют пленку, обладающую при некоторых условиях защитными свойствами. Эти амины широко применяются в Америке [52]. Их возможное применение в Англии обсуждается в работе [53]. Этот вопрос рассматривается также в работах [54].

**Влияние чрезмерно высоких концентраций щелочи.** Явление коррозии железа в щелочи для некоторых, по-видимому, является труднодостижимым. В действительности же взаимодействие железа со щелочью с образованием ферроата натрия ничуть не более таинственно, чем взаимодействие цинка со щелочью, ведущее к образованию цинката натрия; к счастью, в случае железа реакция становится опасной лишь при повышенных температурах и довольно высоких концентрациях щелочи. Однако, даже если высокая кон-

<sup>1</sup> Пирогаллол, к которому некоторые из танинов имеют близкое отношение, давно используется для удаления следов кислорода при очистке газов; это требует присутствия щелочи.

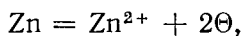
центрация щелочи находится в котле лишь в течение короткого отрезка времени, этого достаточно, чтобы защитная окалина (в результате растворения магнетита или другого окисла) могла быть разрушена.

В кислых растворах цинк существует в виде  $\text{Zn}^{2+}$ , а в сильно щелочных растворах — в виде  $[\text{ZnO}_2]^{2-}$  (аниона цинката натрия  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ). Несомненно, что в области средних значений pH простые катионы и сложные анионы существуют одновременно, только концентрации их невелики, вследствие ограниченной растворимости гидроокиси цинка. Принебрегая осложнениями, вызываемыми существованием  $[\text{HZnO}_2]^-$ , можно изобразить тройное равновесие.

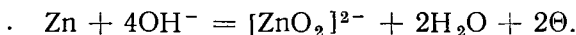


Разбавление сдвигает уравнение справа налево, а добавление дополнительного количества щелочи сдвигает его слева направо.

Анодная реакция в случае коррозии цинка в кислых и близких к нейтральным растворам может быть изображена следующим уравнением:

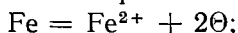


а при коррозии в сильно щелочных растворах

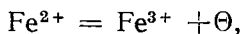


Соответствующая катодная реакция в кислых и щелочных средах обычно заключается в выделении водорода, но в растворах, близких к нейтральным, главным образом происходит восстановление кислорода. В случае коррозии железа процесс осложняется из-за того, что валентность железа неоднозначна. Существуют ферроат натрия<sup>1</sup>  $\text{Na}_2\text{FeO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO}$ , соединение двухвалентного железа, и феррит натрия  $\text{NaFeO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  — соединение трехвалентного железа. Комплексными анионами соответственно являются  $[\text{FeO}_2]^{2-}$  и  $[\text{FeO}_2]^-$ .

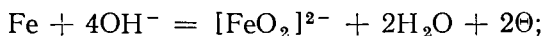
Анодная реакция при коррозии железа в кислом, или близком к нейтральному, растворе может быть выражена через



при определенных условиях за этой реакцией может следовать



а в сильно щелочных условиях эта реакция выразится следующим образом:



за ней в небольшой степени следует

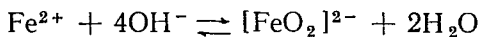


Соответствующая катодная реакция в сильно кислых и сильно щелочных растворах заключается в основном в выделении водорода, а в растворах, близких к нейтральным, преимущественно происходит восстановление кислорода<sup>2</sup>. То, что при анодном растворении железа в сильно щелочном

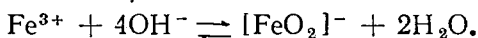
<sup>1</sup> Ферроат не следует смешивать с «ферратом», в котором валентность железа равняется 6.

<sup>2</sup> Из энергетических соображений следует, что выделение водорода из растворов, близких к нейтральным, возможно, однако э. д. с., образуемая элементом  $\text{Fe}/\text{H}_2$ , мала и при коррозии с водородной деполяризацией более вероятно образование защитной пленки, так как анодная и катодная реакции протекают на смежных точках; при коррозии же с кислородной деполяризацией эти реакции часто протекают на четко разграниченных участках вследствие неравномерной подачи кислорода, так что вторичный продукт реакции, образуемый на некотором расстоянии от металла, не является защитным.

растворе образуется главным образом, ферроат и небольшое количество феррита, было показано в работе [55]. Но даже в сильно щелочном растворе должны иметься простые катионы, причем равновесия могут быть выражены через



и



Если анодный процесс продолжается, то образуется достаточная концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , чтобы превысить произведение растворимости магнетита, который и выделяется в виде осадка. Мы могли бы ожидать получения защитной пленки из магнетита. Однако скорость зарождения центров кристаллизации у магнетита низка<sup>1</sup>; если произведение растворимости превышено лишь слегка, то число образующихся зародышей кристаллов будет ограниченным, причем магнетит преимущественно осядет на существующие кристаллы, а не образует новые зародыши. Таким образом, получится небольшое число кристаллов значительных по размеру, покрывающих лишь часть поверхности, а не массу мелких кристалликов, образующих защитную пленку. Кроме того, кристаллы выделяются не обязательно в точке взаимодействия металла с коррозионной средой. Напротив, если концентрация щелочи увеличилась в трещине, а вне трещины раствор более разбавленный, то образующиеся в трещине ферроат и феррит могут диффундировать наружу и выделиться в виде магнетита снаружи, поскольку разбавление сдвигает равновесие влево и, следовательно, приводит к образованию простых катионов. Мысль, что образование в котлах в процессе щелочного растрескивания магнетита, не обладающего защитными свойствами, является следствием взаимодействия ферроата и феррита, принадлежит Уиру.

Поведение железа в растворах с различными значениями pH при высоких температурах не очень сильно отличается от поведения цинка при комнатной температуре. В обоих случаях коррозия наблюдается в кислых и щелочных растворах; на кривых зависимости скорости коррозии от pH имеется минимум, который в случае цинка расположен недалеко от pH-11; в случае же железа в вопросе о том, какому pH соответствует минимум скорости коррозии, имеется некоторая неопределенность. К счастью, быстрая коррозия, имеющая место в щелочи при высоких температурах, не происходит при обычных температурах; это обстоятельство используется в промышленности и железо применяется для аппаратуры, соприкасающейся с растворами щелочей.

Концентрация щелочи, при которой воздействие на железо становится опасным, зависит от температуры. Пурбэ в результате работы с различными растворами при температуре их кипения и при атмосферном давлении утверждает, что скорость коррозии железной проволоки при концентрации щелочи ниже 100 г/л очень мала; она линейно увеличивается в интервале концентраций между 200 и 650 г/л. Коррозия в этих условиях протекает с выделением водорода; в опытах Пурбэ водород пропускаться через раствор и коррозия происходила лишь тогда, когда измерения показывали, что потенциал железа был отрицательнее потенциала водорода в том же растворе, так что в элементе  $\text{Fe}/\text{NaOH}/\text{H}_2$  образовывалась э. д. с., благоприятная для коррозионного процесса. Раствор после испытания имел зеленый цвет и, хотя главной его составляющей был ферроат, вполне возможно, что он содержал

<sup>1</sup> То, что в большинстве реакций, происходящих в растворах, в результате которых получается магнетит, образуются относительно большие кристаллиты этого окисла, а небольшое количество кристаллитов субмикроскопических размеров является признаком небольшой скорости образования центров кристаллизации.

также и феррит, поскольку на всех поверхностях, с которыми раствор соприкасался, образовывался черный осадок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а цвет испытывавшегося железного образца становился тускло-черным или синеватым. Это показывает, что растворимые вещества могут накапливаться в растворе до тех пор, пока жидкость не станет пересыщенной магнетитом [56].

В настоящее время в большинстве случаев реакция котловой воды поддерживается щелочной. Обычно концентрацию щелочи в воде внутри котла стремятся создать такой, чтобы коррозия была минимальной. Щелочь, однако, может стать опасной, если она концентрируется на каких-нибудь отдельных участках, например: 1) в неплотных швах, особенно в швах клепаных котлов; 2) под пористыми образованиями или отложениями, особенно в современных котлах высокой производительности и 3) на участках, особенно благоприятных для образования пузырьков (где концентрация щелочи должна непрерывно увеличиваться).

Концентрирование щелочи в неплотных швах возникает не только в клепаных котлах старого типа; с ними встречаются и в современных установках на фланцевых соединениях труб снаружи котла. Если неплотность шва, имеющая выход наружу, достаточно широка, чтобы происходила утечка пара (но не жидкой воды), то жидкость, которая проникает в расширенные участки шва, должна обогащаться щелочью и ее концентрация может стать опасной. Неплотность особенно вероятна в тех случаях, когда отверстие под заклепку плохо отцентрировано или если установка заклепки произведена неправильно.

Неправильная центровка может, кроме того, создать напряжения в металле, так что воздействие на металл принимает характер коррозионного растрескивания. Напряжения могут создаваться и другими путями, особенно в результате ненормальной чеканки, которая может применяться для исправления допущенных дефектов. Следует особенно отметить, что наиболее благоприятные условия для возникновения щелочного растрескивания создаются при неравномерности напряжений. Причины этого рассматриваются в главе XVI. Прокладки в котлах часто претерпевают интенсивное растрескивание, хотя напряжения, обусловленные чеканкой, невысоки; они, однако, весьма неравномерны. Заусенцы на краях заклепочных отверстий иногда тоже способствуют растрескиванию.

Уир отмечает, что щелочное растрескивание требует высокой температуры, высокой концентрации щелочи и растягивающего напряжения. В его опытах в 10%-ном растворе гидроокиси натрия щелочное растрескивание происходило, а в 5%-ном растворе оно не наблюдалось. В результате коррозии не всегда образуются трещины; при  $250^\circ$  он наблюдал образование питтингов и транскристаллитных трещин, межкристаллитное же растрескивание чаще наблюдалось при более низких температурах [57].

Концентрирование щелочи под отложениями солей, под пористой окалиной или под рыхлыми частичками, занесенными из другой части системы, может происходить в котлах любого типа, однако чаще всего оно происходит при быстром испарении. Каждый пузырек пара, образующийся на какой-либо точке трубы, должен вызвать увеличение концентрации щелочи в воде, находящейся под растущим пузырьком, по сравнению с концентрацией основной массы жидкости, но если поверхность гладкая и компактная, то при отделении пузырька концентрация снова выравнивается. Если же поверхность покрыта пористым веществом, то должно происходить лишь частичное смешивание и вода в порах вещества будет слегка более щелочной, чем вода вне пор. Если в той же точке и дальше будут один за другим образовываться пузырьки, как это обычно случается, то концентрация щелочи может достигнуть опасных значений.

В случае плохо сконструированного или старого клепаного котла с неплотными швами, в которых имеются напряжения, щелочь после дости-

жения опасной области концентраций будет разъедать металл по границам зерен, приводя к образованию ряда разветвленных трещин. Причина, почему в результате коррозии под напряжением часто образуются трещины, рассматривается на стр. 610. В данном же случае коррозионный процесс идет по границам зерен, вероятно, потому, что в этих местах в металле имеются локальные напряжения, вследствие чего границы зерен более анодны, чем внутренняя часть зерен; однако в этом случае наблюдается особое коррозионное воздействие на цементитную составляющую перлитных участков (независимо друг от друга это было отмечено Уиром и Коттелом)<sup>1</sup>. Основным растворимым продуктом анодной реакции является ферроат натрия; вероятно, однако, в этих условиях имеются и следы феррита натрия; в соответствующий момент в результате реакции между этими соединениями выделится магнетит; при этом почти полностью регенерируется щелочь и коррозионное воздействие может продолжаться дальше. Если бы первый кристалл магнетита выделился точно на вершине трещины, то коррозия, возможно, прекратилась бы; однако это происходит редко и раз уж кристалл магнетита образовался в другом месте дальнейшее выделение свежего магнетита, как правило, будет происходить на этом кристалле; в противном случае потребовалось бы зарождение новых центров кристаллизации. При исследовании поперечных шлифов, вырезанных из металла котлов, претерпевших растрескивание, выяснилось, что в некоторых (но не во всех) трещинах имеется большое количество магнетита. В таких трещинах, которые кажутся уже бездействующими, магнетит наблюдается только у вершин; это, возможно, объясняется тем, что случайное зарождение центра кристаллизации магнетита в вершине затормозило дальнейшее воздействие среды и разрушение в этой точке прекратилось.

Атомарный водород, образовавшийся на первой стадии катодной реакции, может непосредственно на месте образования частично превратиться в молекулярный водород и выделиться в виде газообразного, однако некоторая его часть может раствориться в металле; если его концентрация становится достаточной, этот атомарный водород может диффундировать вглубь, а рекомбинация в молекулы произойдет в маленьких порах внутри металла; при этом может создаться высокое давление. Пока единого мнения о том, насколько значительна роль внутреннего давления водорода в разрушении, вызываемом концентрированной щелочью, нет; возможно, в дальнейшей работе выяснится, что его роль в котельных разрушениях больше, чем непосредственное коррозионное разъедание металла по границам зерен.

Ряд весьма поучительных случаев растрескивания с обсуждением вероятных причин приводится в работе [59]. Различные точки зрения по обсуждаемому вопросу Глина, Уира, Коттела, Вернера, Эделеану, Селлара и Берка опубликованы в работе [60].

В своих работах Берк описывает остроумный прибор, созданный для целей определения степени вредности воды с точки зрения щелочной хрупкости. В этом приборе вода концентрируется вследствие утечки пара; в исследуемом стальном образце растягивающее напряжение создается изгибом в том месте, где вода должна концентрироваться. Если при концентрировании образуется свободная щелочь, то образец должен претерпеть коррозионное растрескивание. Американским обществом по испытанию материалов этот прибор зарегистрирован как D807-52. Он описан в работах [61].

Коррозия, обусловленная концентрированием щелочи под отложениями на стенках труб, как правило, не приводит к сильному межкристаллитному растрескиванию, однако металл может оказаться разрушенным; одновре-

<sup>1</sup> Важные исследования о причинах повышенной активности границ зерен провели Коллари и Вирдис [58].



менно образуется магнетит, а водород, проникающий вглубь, ослабляет и охрупчивает металл, как это описано на стр. 405.

**Предотвращение щелочного растрескивания снятием внутренних напряжений.** Опасность щелочного растрескивания в сварных конструкциях обычно можно значительно уменьшить, если снять внутренние напряжения; это осуществляется обычно выдержкой металла при температуре 600—650° примерно в течение 1 часа; такая обработка желательна также и по другим причинам (см. главу XVI). Для клепаных котлов необходима обработка воды.

**Фосфатный метод.** Наиболее естественный путь защиты от неполадок, вызываемых щелочью, заключается в предотвращении возможности ее концентрирования до опасного уровня. Этого можно достигнуть добавлением фосфата в таких количествах, чтобы отношение  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  было незначительно меньше 3 : 1 (значение, соответствующее  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Если при таких условиях парообразование пройдет достаточно далеко, то выкристаллизуется твердый  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и значение pH (если оно изменится) слегка понизится; pH воды не сможет повыситься до значения, соответствующего насыщенному раствору тринатрийфосфата ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), поэтому опасная область щелочности не будет достигнута. Наоборот, если вследствие ошибки в расчете отношение 3 : 1 будет превышено, то в результате постепенного парообразования значение pH воды будет увеличиваться и, в конце концов, может возникнуть опасность. В производственных условиях во избежание выделения твердого осадка в питательных трубах лучше всего фосфат вводить в виде препарата «Калгон». Поскольку в результате гидролиза этого препарата в котле образуется кислый фосфат, то следует одновременно также добавлять некоторое количество гидроокиси натрия, зависящее, конечно, от количества щелочи, уже содержащейся в воде.

Этот простой метод, который многие авторы называют «фосфатным методом», или «методом нулевой щелочности», описан в работе [62].

Существует мнение, что в определенных условиях фосфатный метод может оказаться слишком дорогим; владелец котла сам должен решить этот вопрос. Высказывалось также соображение, что для этого метода необходим более совершенный химический контроль, чем тот, который может быть обеспечен в небольших котельных. Несомненно, что первый количественный расчет химикатов, которые следует добавлять, должен выполняться лицом, знакомым с химией и имеющим практический опыт работы с котлами. Обычные же анализы, требующиеся для того, чтобы удостовериться, что необходимое соотношение между  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  находится в безопасной области, могут выполняться любым лицом, умеющим титровать щелочь кислотой<sup>1</sup>. Это отношение не должно быть намного ниже 3 : 1; в противном случае вместо трещин могут образоваться питтинги. Поттер отмечает, что очень большая трудность в применении этого метода на крупной установке заключается в том, что существует большое различие в составе воды

<sup>1</sup> Опытный химик, работающий на электростанции, конечно, хорошо знаком с основными принципами данного метода, однако для некоторых может быть полезно познакомиться с тем, как относительно прост здесь метод анализа. Раствор лишь незначительно более кислый, чем раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , окрашивает метилоранж в красный цвет, а незначительно более щелочной раствор, чем  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , окрашивает фенолфталеин в красный цвет. Таким образом, если вода содержит  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и не содержит NaOH или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (что означает, что раствор находится непосредственно на границе безопасной области), то количество кислоты, необходимое для исчезновения красного цвета фенолфталеина, равно точно половине того количества, которое необходимо для появления красного цвета метилоранжа. Поэтому, требуется произвести титрование дважды, используя фенолфталеин для первой стадии титрования и метилоранж для второй. Если объем кислоты, который требуется для исчезновения красного окрашивания фенолфталеина, немного меньше дополнительного добавленного объема, необходимого для появления красного окрашивания метилоранжа, то вода не представляет опасности. Колориметрический метод определения общего содержания фосфата описан в работе [63].

в разных частях системы и что, даже при очень высокой квалификации химиков, метод в совершенно обычных условиях может оказаться непригодным [64].

**Нитратный метод.** Более дешевым методом предотвращения щелочного растрескивания, который с успехом применяется на некоторых американских железных дорогах, является добавка нитрата натрия. Он применяется и на некоторых силовых станциях в Англии, хотя относительно пригодности его для котлов очень высоких давлений высказывались сомнения. Отношение нитрата натрия к общей щелочности, определяемой путем титрования с метилоранжем в качестве индикатора и вычисленной в единицах  $\text{NaOH}$  должно быть больше 0,4. Со времени принятия этого ингибитора на железной дороге Чезапик и Огайо растрескивание котлов, причинявшее раньше немало хлопот, стало весьма редким явлением; доказательство этого не вполне строгое, поскольку между периодом, когда обработка воды еще не применялась (до конца 1938 г.), и периодом нитратной обработки (начавшейся в 1941 г.) около двух лет применялись органические ингибиторы; кроме того, возможно, что, наряду с обработкой воды, и другие меры предосторожности были приняты в борьбе с растрескиванием котлов. Однако цифры ясно показывают, что применение нитрата, как ингибитора в сочетании с некоторыми механическими предосторожностями привело к практически полной ликвидации щелочного растрескивания в условиях работы котлов на этой американской железной дороге [65].

В отношении механизма предотвращения щелочного растрескивания с помощью нитратов нет единой точки зрения, но для тех, кто связывает растрескивание с диффузией атомов водорода в глубь стали и созданием очень больших давлений в пустотах внутри металла, объяснение напрашивается само собой; в присутствии нитрата катодная реакция заключается не в выделении атомарного водорода, а в восстановлении нитрата до аммиака. Можно считать почти доказанным, что водород является причиной неполадок, возникающих в условиях, когда под отложениями твердых веществ на трубах накапливается щелочь. Кауфман и его сотрудники в лабораторных условиях показали [25], что нитрат действительно предотвращает образование водорода.

Некоторые специалисты не решаются рекомендовать нитрат в качестве средства борьбы со щелочным растрескиванием, учитывая, что в горячих растворах нитрата может возникнуть такое же межкристаллитное растрескивание. Однако нитратное растрескивание наиболее отчетливо выражено в кислых растворах (нитраты, наиболее легко его вызывающие, это нитраты слабых оснований, как например нитрат кальция и нитрат аммония, которые гидролизуются, дают кислую реакцию), тогда как в котлах нитрат предполагается добавлять в сильно щелочной раствор. То, что поведение химических веществ может меняться в зависимости от характера раствора (кислый он или щелочной), весьма обычное явление: хромат, добавленный к сильной кислоте, не являющейся окислителем, увеличивает скорость коррозии, тогда как тот же самый хромат, добавленный к очень слабому раствору щелочи, уменьшает ее.

**Сульфатный метод.** Метод предотвращения растрескивания, заключающийся в поддержании определенного отношения концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  к общей щелочности, выраженной в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , когда-то находил многих приверженцев. Согласно методу обработки, рекомендованному в 1925 г. Американским обществом инженеров-механиков, это отношение должно равняться 1, 2 и 3 при давлениях 10,5, 10,5—17,6 и выше 17,6 ат соответственно; впоследствии разными авторами были опубликованы различные варианты такой обработки. Этот метод был опробован на Американских железных дорогах, но в 1950 г. Комитет американской ассоциации инженеров железнодорожного транспорта сообщил, что «поддержание определен-

ного отношения между концентрациями сульфат-ионов и гидроксильных ионов в паровых котлах совершенно непригодно в качестве средства борьбы с растрескиванием в эксплуатационных условиях на железных дорогах», и сделал вывод, «что железные дороги не должны обращать внимания на рекомендации по поддержанию этого отношения». Примерно в то время, когда этот метод терял свою популярность в США, он широко рекомендовался в Англии, однако растрескивание происходило в различных котлах, при эксплуатации которых пользовались вышеуказанными рекомендациями; Уир и Хеймер (см. выше) сообщают о пяти таких случаях, происшедших в Англии, а также о ряде котлов, быстро разрушившихся в Германии, несмотря на поддержание рекомендованных соотношений.

До сих пор все еще широко распространено мнение, что если даже сульфатный метод и не всегда предотвращает растрескивание, то он, по крайней мере, уменьшает опасность. Нет достаточных данных как для подтверждения этого мнения, так и для его опровержения.

Для проведения статистического исследования необходимо знать число котлов:

- а) в которых это отношение поддерживалось и растрескивание происходило;
- б) в которых отношение поддерживалось и растрескивание не происходило;
- в) в которых отношение не поддерживалось и растрескивание происходило;
- г) в которых отношение не поддерживалось и растрескивание не происходило;

Если бы такие данные имелись в отношении большого числа котлов, то было бы возможно, применяя метод статистического анализа (стр. 901), решить вопрос, уменьшает ли опасность поддержание этого отношения или не уменьшает, при условии, что во всех других отношениях рассматриваемые случаи можно сравнивать. В действительности же этих данных нет; кроме того, практические случаи трудно сравнивать, так как владелец котла, который стал бы поддерживать рассмотренное отношение, должен относиться к такой категории людей, которые примут и другие, причем более рациональные, меры предосторожности.

Нельзя быть уверенным в том, что поддержание сульфатного отношения уменьшает опасность растрескивания, но при современном состоянии знаний неосторожным был бы совет прекратить добавление сульфата в тех случаях, когда при соблюдении этого отношения на практике не наблюдается случаев растрескивания, лучшим советом было бы научить кого-либо из эксплуатационного состава методам испытания на растрескивание в производственных условиях.

Некоторые специалисты, придерживающиеся той точки зрения, что при концентрировании веществ, содержащихся в воде, в результате ее испарения сульфат не делает воду безвредной с точки зрения щелочного растрескивания, полагают, что при наличии сульфата в растворе имеется тенденция закрыть неплотности в швах сульфатом натрия или кальция и, таким образом, уменьшить возможность опасного концентрирования щелочи. В случае правильности такого предположения было бы полезно знать, что закрывает неплотности в швах — сульфат натрия или сульфат кальция. Если таким веществом является сульфат кальция, то некоторое количество его следует оставлять в воде.

При справедливости этой точки зрения механизм защиты сульфатом принципиально отличается от механизма защиты нитратом. В этом случае можно понять, почему некоторые силовые станции (как это полагают) добавляют оба ингибитора — и нитрат, и сульфат — в расчете на пользу от обоих.

Если механизм действия каждого из этих ингибиторов отличается друг от друга, применение смесей ингибиторов, исходя из статистической теории, вполне оправдано <sup>1</sup>.

Интересно выяснить, откуда появилась убежденность в действенности сульфата в качестве защитной меры против растрескивания. По всей видимости, нить ведет к существованию естественных щелочных вод, содержащих карбонат натрия, в обширном районе Среднего Запада Соединенных Штатов и в других местах, к интенсивному использованию цеолита для умягчения жесткой воды, в результате чего питательная вода обогащается бикарбонатом натрия, который в котле превращается в гидроокись натрия. Такие условия часто приводили к растрескиванию, однако было отмечено, что при обработке щелочной воды соответствующим количеством серной кислоты, никаких повреждений не наблюдалось. Это может быть связано со снижением концентрации  $\text{OH}^-$  или с введением  $\text{SO}_4^{2-}$ . Как правило, придерживаются последнего объяснения, и наиболее благоприятной добавкой считают такую, как сульфат натрия, которая почти не меняет  $\text{OH}^-$  и увеличивает  $\text{SO}_4^{2-}$ .

В университете штата Иллинойс проводилась лабораторная работа, которая, как в широких кругах считают, подтвердила точку зрения о целесообразности стремления к высокому значению  $\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$ , а не к низкому абсолютному значению  $\text{OH}^-$ . Были опубликованы таблицы, в которых приводились составы вод, вызывавших и не вызывавших растрескивание; хотя в водах, не вызывавших растрескивания, часто наблюдались более высокие значения отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$ , они, по-видимому, использовались также в котлах, работающих при низких давлениях. Эти таблицы приведены в двух работах и доказательства, которые можно извлечь из них, оставляют большее впечатление лишь при первом, но не при более глубоком ознакомлении с ними. Кроме того, лабораторные опыты Штрауба, опубликованные в 1942 г., показали, что «при низком содержании хлористого натрия сульфаты, по-видимому, не эффективны в предотвращении разрушения испытываемых образцов». В отношении же вод, содержащих хлористый натрий в количестве, превышающем 60% от щелочности, добавка сульфата приносит пользу. Читатель может познакомиться с диаграммой Штрауба и самостоятельно решить вопрос о достаточности доказательств этого положения. В любом случае наличие хлоридов в котельной воде нежелательно.

Стараясь быть объективным, автор настоящей книги все же остается неуверенным в целесообразности добавок сульфата к воде. Однако он рекомендовал бы читателю познакомиться с опубликованными работами и составить собственное мнение [66].

**Проблемы новых котлов.** Когда новый котел прибывает на площадку для монтажа, трубы, а также и другие части часто остаются на воздухе, подвергаются его воздействию при различных атмосферных условиях и корродируют как снаружи, так и внутри. В связи с высокой стоимостью котельной установки трудно понять проявляемое временами безразличие к обычным защитным мерам. Однако иногда такое отношение оправдывают тем, что при всех условиях перед пуском котла в эксплуатацию с нагреваемых поверхностей должна быть удалена окалина и небольшое атмосферное ржавление не повредит и может даже оказаться полезным при снятии окалины,

<sup>1</sup> Если при добавке сульфата вероятность растрескивания умножается на величину  $\alpha$ , а при добавке нитрата — на величину  $\beta$ , где обе величины  $\alpha$  и  $\beta$  малы по сравнению с единицей, то вероятность растрескивания при применении обоих этих веществ одновременно равняется  $\alpha\beta$ . Эта величина должна быть ничтожно малой при условии, что никакой связи между котлами, которые защищаются сульфатом, и котлами, которые защищаются нитратом, нет. Такие рассуждения справедливы лишь в том случае, если механизмы действия этих двух химических веществ совершенно различны.

Удаление окалина или ржавчины, как правило, осуществляется прокачиванием ингибированной кислоты по трубам или сосудам, требующим обработки. Но для этого необходим персонал и должны быть приняты все меры предосторожности, чтобы кислота не осталась в обрабатываемых изделиях и чтобы водород не был введен в металл; небрежно выполненное травление может привести к бесцельному разрушению металла (может даже произойти взрыв выделившегося водорода). Не следует очистку кислотой проводить без необходимости, особенно в случае старых котлов. Известны случаи, когда котлы, долго работавшие до этого вполне удовлетворительно, после травления начинали давать течь, вследствие того, что ржавчина или окалина, длительное время закрывавшие отверстие, растворялись кислотой.

**Коррозионные проблемы во время простоев.** Если работу котла необходимо прервать на непродолжительное время, то можно принять «мокрый» способ защиты его от коррозии. «Мокрый» способ заключается в том, что весь внутренний объем агрегата наполняется водой, содержащей гидроокись натрия и сульфит натрия, которая вводится в систему снизу в таких количествах, что начинает переливаться через верх; заполнение водой часто производится через пароперегреватель; технологические подробности операции заполнения зависят от конструктивных особенностей котла и должны быть хорошо продуманы. В любом случае пароперегревателем пренебрегать не следует. Для котлов некоторых типов эта проблема не является простой. Опыт лабораторной работы показывает, что при заполнении сложного стеклянного прибора, подавая воду снизу и вытесняя таким образом воздух, трудно избежать образования воздушных карманов; в случае стальных аппаратов также образуются воздушные пространства, но они остаются незамеченными. Если такие пространства слишком велики, сульфит вблизи их может быть использован и это приведет к коррозии по ватерлинии или немного ниже ее.

Иногда вместо сульфита применяют хромат. Некоторые предпочитают фосфорнокислый гидразин, хотя при использовании им в воде обычно остается аммиак, что не всегда желательно [67].

В период длительных простоев котел, как правило, опорожняют и тщательно высушивают. Внутри барабанов, а также в других подходящих местах, помещают лотки с силикагелем или негашеной известью для поглощения влаги, которая неизбежно остается после опорожнения котла. Сушка может также производиться с помощью небольшого пламени на колосниках и подогревания котла снаружи или же путем циркуляции по внутренней системе нагретого и высушенного воздуха. В некоторых случаях может быть необходимо сочетание нескольких методов. Иногда применяются летучие ингибиторы, однако можно сомневаться в том, что они всегда достигают тех частей поверхности, которые покрыты пористыми веществами [68].

**Проблемы паровозных котлов.** В паровозных котлах медь находится в контакте со сталью, но поверхность стали по своим размерам превышает поверхность меди, и в случае отсутствия кислорода неприятности, обусловленные коррозией, как правило, возникают редко. Тем не менее замена медных топочных коробов на стальные увеличила срок службы труб на одной железной дороге [69].

Иногда на трубах вблизи медных трубных решеток образуются желобки, но это может быть обусловлено деформацией тех участков труб, где их сечение было подогнано для того, чтобы они входили в трубные решетки; образование желобков также может быть вызвано прокатной окалиной, закатанной в трубы; такая окалина образует пути, по которым может идти коррозионный процесс [70].

Танин успешно применялся не только на железных дорогах, но и на заводских паровозах; по-видимому, он оказывает весьма благотворное влияние на медь, которая в некоторых водах страдает от коррозии (в присутствии

загрязнений в воде медь иногда может быть анодной по отношению к стали). Точная роль, которую играет танин, неясна; возможно, его действие заключается в удалении кислорода, а также и в том, что он благоприятствует образованию шлама вместо накипи; он может вероятно, действовать и как ингибитор адсорбционного типа. Действительно, иногда он приводит к образованию видимой пленки, однако еще неясно, насколько она обладает защитными свойствами. Полезно применение смеси танинов (стр. 414). Опыт применения дубильного танина на Южно-американских железных дорогах, где коррозия причиняла хлопоты, а также последующее применение таниновых добавок на Британских железных дорогах описаны в работах [71].

Южно-американский метод был описан Бархэмом, который писал: «Многие воды умягчают с помощью катионитовых установок, после этого к воде добавляют гидроокись натрия и противоположный препарат, содержащий танин. Такой метод дал очень хорошие результаты, в то время как применение только катионитовой установки не предотвращает коррозию» [72].

Как уже отмечалось (стр. 420), в предотвращении щелочного растрескивания на железных дорогах США нитрат дает значительно лучшие результаты, чем сульфат; для этих целей также рекомендовались добавки сульфита, отработанного лигнина и танина (обычно дубильного) [73].

Тэрнер показал, что на трубах паровозных котлов в местах трещин в окалине, образующихся при работе с трубами, очень легко возникает питтинговая коррозия; в местах, где трубы выпрямляются или сгибаются, питтинги особенно легко могут образоваться на пересечении линий Людерса, так что под воздействием мягкой воды в новых трубах за несколько недель могут появиться сквозные коррозионные повреждения. Это является еще одним примером работы неблагоприятного сочетания большого катода и небольшого анода. Он рекомендует протравливать новые трубы или их опескоструивать; последний вид обработки оставляет поверхность в состоянии сжатия, что не способствует процессу коррозии [74].

Дополнительные данные о паровозных котлах приводятся в работах [75].

**Проблемы морских котлов.** В Британском военно-морском флоте была разработана смесь для котлов, содержащая карбонат натрия (39%), динатрийфосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (48%) и маисовый крахмал (13%), которая, как было официально заявлено, «при соответствующем регулировании условий давала весьма удовлетворительные результаты». Следует думать, что в других условиях эта смесь не всегда дает хорошие результаты; несомненно, что залогом успеха служит «надлежащий контроль». Особенно опасно наличие в воде хлоридов, поскольку при совместном присутствии хлорида и ингибитора наблюдается тенденция к интенсивной местной коррозии (стр. 139). Попадание морской воды в питательную воду морского котла приводит к язвенной коррозии. Такая коррозия в процессе работы котла происходит в месте трещин в окалине, причем в связи с большой катодной поверхностью и небольшой анодной, коррозия протекает быстро; если же такая язвенная коррозия имеет место во время остановки котла, то она происходит главным образом в пароперегревателях и коллекторах перегретого пара, которые смачиваются водой, попадающей вместе с паром из котла. Количественное определение содержания хлоридов в котловой воде следует проводить систематически.

Еще одной ненормальностью в работе является питтингообразование, обусловленное пузырьками воздуха, собирающимися в нижней части поверхности барабанов, расположенной в паровом пространстве; кислород в пузырьках воздуха быстро расходуется, а азот остается и экранирует сталь под пузырьками; если вода содержит растворенный кислород, то должны возникать токи дифференциальной аэрации, а сочетание маленького анода и большого катода может вызвать интенсивную коррозию [76].

На траулерах, оборудованных шотландскими морскими котлами (огнетрубными котлами с широкими трубами), нередко к котловой воде намеренно добавляют морскую воду (иногда вместе с известью и содой), по-видимому, имея в виду создание накипи из карбоната кальция и предотвращение коррозии. Этот метод не может быть рекомендован в эксплуатацию.

Интересная работа, проведенная в Теддингтоне на моделях котлов типа морских шотландских, пролила свет на много важных вопросов. В этих опытах трубы выдерживались в подсолненной воде, подготавливавшейся смешением пресной воды с различными количествами синтетической морской воды (содержавшей большинство солей, находящихся в естественной морской воде, но без сапонины). Если применявшаяся смесь имела слабокислую реакцию, то легко образовывались питтинги, однако у стали, содержавшей медь, питтингообразование проявлялось в значительно меньшей степени. Если же вода имела слабощелочную реакцию, образование питтингов было слабым и в этом случае медь благоприятного влияния не оказывала.

Очевидно, в условиях, когда котел впервые вступает в эксплуатацию, состав воды может играть основную роль, так как в модели котла, которой пользовались в Теддингтоне, вода, бывшая в начале работы котла кислой, в течение опыта становилась еще более кислой, а вода щелочная в начале работы становилась еще более щелочной. Это можно объяснить следующим образом: при коррозии, вызываемой хлористым натрием, щелочь, образующаяся в результате катодной реакции, по-видимому, нейтрализует слабую кислоту, образующуюся в результате анодной реакции в питтингах, но там, где имеется бикарбонат кальция (как в случае подсолненной воды), щелочь, появляющаяся вследствие катодной реакции, будет использоваться на осаждение карбоната кальция, поэтому наблюдается увеличение кислотности, поскольку при анодной реакции образуется дополнительное количество кислоты; в случае же морской воды, имевшей в начале работы щелочную реакцию, бикарбонат кальция, вероятно, удаляется из воды, будучи превращен в карбонат, поэтому в процессе коррозии щелочь будет накапливаться.

Результаты экспериментальной работы в Теддингтоне должны быть полезными при разрешении трудностей, возникших в связи с отсутствием труб из пудлингового железа, ранее применявшихся в морских котлах этого типа. Срок службы этих труб — 15—20 лет, иногда даже 40 лет, в то время как стальные трубы, применяющиеся в настоящее время, часто служат только 10 лет. На основании результатов опытов, проведенных в Теддингтоне, можно предложить методы увеличения срока службы труб (даже стальных) или путем повышения рН воды, или путем применения стали, содержащей медь [77].

Подшламовая коррозия может вызвать серьезные затруднения при эксплуатации морских котлов. В целях разрешения этой проблемы с успехом применяются добавки лигниновых отходов и квабраходубильной кислоты в котлы с давлением до 60 ат, при скоростях теплопередачи, не превышающих 230 000 ккал/м<sup>2</sup>час [78].

**Коррозионные проблемы в котлах Бенсона.** В связи с растущей потребностью в электроэнергии и угрозой нехватки топлива особенно необходимым становится увеличение мощностей за счет использования максимальных температур; это требует повышенного внимания к проблемам коррозии в котлах Бенсона. В этом случае введение в воду твердых химических препаратов вызывает вполне очевидные трудности, поскольку рано или поздно они выделяются из воды и образуют на трубах накипь; дополнительной причиной, почему, по-видимому, нужна летучая щелочь, является необходимость проникновения щелочи во все места, где требуется ее присутствие. На больших немецких установках этого типа для создания щелочной реакции применяется аммиак, а для удаления последних следов кислорода пользуются гидразином. Полное и непрерывное удаление кислорода абсолютно необходимо; в противном

случае медь из конденсаторных трубок или других частей системы, изготовленных из медных сплавов, будет растворяться под воздействием аммиака. Одно время опасались, что медь корродирует в присутствии аммиака с выделением водорода (т. е., что процесс происходит даже в отсутствие кислорода). Опыт работы в Германии, однако, показал, что медь не подвергается воздействию аммиака при условии, что количество аммиака в питательной воде не превышает 0,0005%, а количество кислорода не превышает 0,000002%<sup>1</sup>. В практических условиях достаточно даже меньшая концентрация аммиака. В Леверкузенской установке, в которой температура пара достигает 610°, концентрация аммиака обычно менее 0,00002%. Гидразин имеет тенденцию к распаду с выделением аммиака; это следует учитывать при расчете добавок. Сравнительно медленная реакция между гидразином и кислородом может быть в значительной степени ускорена, если воду при 100° пропускать через слой угольного катализатора [80].

Серьезной угрозой для котлов Бенсона является опасность растрескивания из-за внезапных изменений температуры. Это тем более важно, что при таких высоких температурах следует применять аустенитные стали, имеющие более низкую теплопроводность и более высокий коэффициент расширения, чем ферритные стали (пар на эти материалы действует быстрее, чем воздух, но у аустенитных сталей типа 18/8, стабилизированных ниобием, окалинообразование при 630° меньше, чем у ферритных сталей с 13% хрома при 550°). На Леверкузенской установке нагрев пара при пуске со скоростью 15° в минуту и охлаждение при остановке со скоростью 2°,6 в минуту, считаются допустимыми. Быстрые изменения температуры, даже в отсутствие соли, вызывает транскристаллитное коррозионное растрескивание (стр. 623).

Кроме растрескивания металла, следует учитывать растрескивание окалины, которое приводит к коррозии. Если ферритные стали проходят при охлаждении через температуру около 570°, то в них происходит превращение окиси железа в смесь железа и магнетита, и если оно будет происходить достаточно часто при нагревах и охлаждениях, то окалина, вероятно, потеряет свои защитные свойства. Во избежание такого превращения Хауфе предлагает применять легирующие добавки [81].

Затруднения встречаются также на сгибах, где трубы становятся овальными, и ярко выраженная кривизна в сочетании с переменными напряжениями может вызвать растрескивание защитного слоя окалины и последующую коррозию. Однако главной опасностью являются солевые отложения, которые иногда появляются, несмотря на двойную дистилляцию воды; для обнаружения следов солей в воде был разработан фотометр. Если только расплавленная соль отлагается на горячей трубе, окалина может отшлаковаться; при щелочном характере отложения происходит непосредственное образование феррита натрия, однако Вернер считает, что, даже при сульфатном или хлоридном характере отложений феррит натрия может быть образован, что должно сопровождаться вытеснением хлористого водорода или серного ангидрида. Из сказанного следует, что очистку воды нужно производить особенно тщательно [82].

Даже при применении всевозможных предосторожностей против химического отшлакования окалины и ее механического растрескивания, наличие окалины в котлах Бенсона вызывает осложнения; это происходит тогда,

<sup>1</sup> Медь корродирует в растворе аммиака, содержащем кислород, в результате чего получается фиолетовый раствор, содержащий  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ; к счастью, в условиях равновесия  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$  имеется значительная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , а значение потенциала таково, что медь не может вытеснить водород, за исключением условий воздействия концентрированного раствора аммиака, когда уравнение сдвигается влево, а концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  понижается. В этом отношении аммиак отличается от цианистых соединений, которые образуют настолько стабильные комплексные анионы, что медь может вытеснить водород в этих условиях и в отсутствие кислорода. Кинетика коррозионного процесса рассматривается в работе [79].



когда толщина слоя окалина становится слишком большой; рассматривается вопрос о целесообразности периодического травления.

В то время как в Леверкузене успешно применяют аммиак и гидразин, в Гамбурге имеется установка с котлом Бенсона, работающая без всяких химических добавок в течение 8 лет. О таком же успешном применении «чистой воды» сообщалось в Америке. Превосходные результаты, полученные в отсутствие химических добавок, вызвали некоторое удивление, и даже было высказано предположение, что в применявшейся в этом случае питательной воде при дистилляции мог образоваться какой-то летучий органический ингибитор. Каковы бы ни были причины достигнутых результатов, можно лишь поздравить тех, кто добился их. Тем не менее, если применение «чистой воды» найдет широкое распространение, будет необходимо привлечь к этой работе высококвалифицированных химиков. Сведения о применении «чистой воды» в Америке и Австралии приведены в литературе [83].

**Проблемы воды при высокой температуре на атомных электростанциях.** На атомных электростанциях определенного типа чистая (очищенная с помощью ионитных фильтров) (стр. 397) вода находится в контакте с металлом, причем она нагревается (под давлением) до температур значительно выше  $100^{\circ}$ . В некоторых случаях выбор металлов ограничен соображениями физических свойств, вне зависимости от их коррозии; в этом отношении поведение некоторых материалов, таких как цирконий и его сплавы, а также алюминий, представляет особый интерес для физиков-атомщиков. В других условиях круг металлов менее ограничен, и здесь серьезную роль начинает играть группа нержавеющих сталей. Коррозионная стойкость почти всех рассматриваемых материалов обусловлена наличием на них защитной пленки, поэтому при выборе материала следует иметь в виду (особенно, если рассматриваются новые типы установок) наблюдения, сделанные в лаборатории Симнада в условиях, вероятно, более жестких, чем условия на атомных электростанциях. Эти наблюдения заключаются в том, что скорость растворения окиси железа в кислотах увеличивается после сильного облучения [85].

Для большинства материалов скорость коррозии значительно понижается, если в воде отсутствует кислород, однако во многих случаях возможна коррозия с водородной деполяризацией, и, хотя скорость ее протекания при комнатной температуре ничтожно мала, с повышением температуры она может значительно возрасти. Исходя из положений электрохимической теории, Пурбэ отмечает, что несмотря на то, что электродвижущая сила элемента металл—водород с возрастанием температуры слегка понижается, коррозионный ток, вероятно, значительно увеличивается, если только не образуются защитные пленки [86].

Для тех случаев, когда выбор материалов не ограничивается физическими соображениями, существует, как это можно заключить из наблюдений Роебука, несколько металлов, обладающих необходимой стойкостью. Так, титан, цирконий, гафний, платина, аустенитные нержавеющие стали и некоторые сплавы на основе кобальта практически не меняются под воздействием воды (за исключением того, что в некоторых случаях поверхность тускнеет) вплоть до  $360^{\circ}$ , эти металлические материалы устойчивы также и в перегретом паре при  $400^{\circ}$ . Никель стоек в воде лишь до  $205^{\circ}$ , медь и алюминий до  $150^{\circ}$ . Концентрация растворенного кислорода в применявшейся воде равнялась около  $1 \text{ мл/л}$  (даже на обычных силовых станциях она считалась бы очень высокой). Эти результаты можно было бы считать удовлетворительными, однако Де Поль показал, что в щелях (например, между головками заклепок и листом) даже нержавеющая сталь и сплавы кобальта подвергаются значительной коррозии уже при  $260^{\circ}$ , если кислород находится в количествах, равных от 5 до  $10 \text{ мл/л}$ ; отрицательное влияние кислорода значительно уменьшается, если зазор превышает  $0,13 \text{ мм}$ .

Применение разнородных материалов в контакте друг с другом, как правило, не приводит в этом случае к значительному ускорению коррозионного процесса [87].

Особый интерес вызывает поведение циркония, алюминия и железа. О поведении циркония уже упоминалось на стр. 49. В практических условиях применяют сплав циркалой, содержащий 1,5% олова, которое вводят для подавления отрицательного влияния азота на коррозионное поведение, а также небольшие количества железа, никеля и углерода [88].

Технически чистый алюминий часто применяют для футеровки реакторов, охлаждаемых водой до  $100^{\circ}$ , он достаточно стоек до  $200^{\circ}$ . При более высоких температурах на некоторых (но не на всех) образцах появляются вздутия, что, по-видимому, объясняется выделением водорода внутри металла; скорость коррозии у образцов со вздутиями больше, чем у других. Выше  $200^{\circ}$  может также иметь место межкристаллитная коррозия, однако Лавинь находит, что сильная нагартовка металла вызывает коррозию общего, а не межкристаллитного характера, хотя при этом может иметь место преимущественная коррозия отдельных зерен по сравнению с другими. Дрэйли и Рутер считают, что коррозию можно в значительной степени предотвратить, если применять алюминий, содержащий никель; это, вероятно, объясняется низким перенапряжением водорода на никеле, что способствует выделению молекулярного водорода на поверхности; движения атомарного водорода внутрь металла поэтому удается избежать. Железо помогает никелю в его действии. Рекомендуется, чтобы содержание железа и никеля в сумме было не менее 0,8%, а непосредственно никеля должно быть не меньше 0,5%. Если в металле содержится много кремния, то количество никеля следует увеличить, так как кремний оказывает вредное влияние [89].

Что же касается коррозии железа, то, по-видимому, чистота металлической фазы не играет большой роли, поскольку армко-железо ведет себя так же, как и железо высокой чистоты; однако скорость коррозии электрополированной или химически полированной поверхности меньше, чем грубо протравленной поверхности [90].

Уэнклин исследовал влияние pH, скорости потока, теплопередачи, контактов двух металлов, а также различных режимов предварительной обработки; из всех видов обработки лишь одна, а именно: 500-часовое пребывание в растворе гидроокиси лития при  $\text{pH} 10,5 \div 11,5$  — дала более или менее удовлетворительные результаты [91].

Дополнительные сведения о поведении металлов в воде при высокой температуре приводятся в работах [92].

**Проблема коррозии экономайзеров и подогревателей воздуха.** В относительно холодных частях парокотельных установок коррозионные проблемы в значительной мере отличаются от проблем, с которыми сталкиваются на горячих участках системы. В экономайзере, где вода до попадания в собственно котельную систему предварительно нагревается, коррозия со стороны воды обычно проявляется в небольшой степени (при условии, что вода прошла соответствующую обработку); на обратной же стороне, она может быть весьма ощутимой, если в результате охлаждения горячих газов холодными трубами на поверхности металла сконденсируется кислая пленка влаги. Подобные явления могут встречаться и на подогревателях воздуха. Этого, конечно, не случится, если температура воды или воздуха при входе в экономайзер или подогреватель воздуха достаточно высока, так что конденсации не происходит. На первый взгляд, существует простое решение этого вопроса, поскольку обычно считают, что точка росы соответствует достаточно низким температурам. Однако продукты сгорания угля и большинства топливных нефтей содержат двуокись серы; если последняя превращается, даже частично, в серный ангидрид ( $\text{SO}_2$ ), который, соединяясь с водой, образует серную кислоту (являющуюся гигроскопическим веществ-

вом), то конденсация, сопровождаемая сильной коррозией, может происходить при значительно более высоких температурах. Кир определил кислотную точку росы продуктов сгорания, содержащих всего лишь 0,0025% (объемн.)  $\text{SO}_3$ ; она, по его наблюдениям, равна  $132^\circ$ ; при содержании 0,0085%  $\text{SO}_3$  в продуктах сгорания эта точка повышается до  $171^\circ$ . Самая большая скорость коррозии, как правило, наблюдается при температурах на  $20\text{--}45^\circ$  ниже кислотной точки росы.

Если бы удалось понизить кислотную точку росы в достаточной степени, то можно было бы думать о подаче воды или воздуха в экономайзер или подогреватель воздуха при достаточно высоких температурах и, таким образом, избежать конденсации, а следовательно, и коррозии. Даже если нельзя избежать конденсации полностью, кислотную точку росы следует снизить насколько возможно, так как по наблюдениям Флинта и Кира скорость коррозии возрастает по мере повышения кислотной точки росы газообразной смеси. Это означает, что концентрацию  $\text{SO}_3$  следует максимально понизить. Кир показал, что если в газообразных продуктах сгорания содержатся частички угля, то сперва скорость коррозии увеличивается, а затем точка росы понижается; при этом понижается и коррозионная активность газов. По-видимому, частички угля удаляют  $\text{SO}_3$  путем физической адсорбции. Однако все это не так просто, поскольку обнаружено, что в точке росы или при температурах лишь слегка ниже этой точки наличие угольного дыма ускоряет коррозионный процесс, тогда как при температурах выше точки росы, когда в чистом газе совсем не должно быть коррозии, в присутствии угольных частичек наблюдается значительная коррозия. Очевидно эти частички, несущие на себе адсорбированную кислоту, ударяются о поверхность и остаются в контакте с поверхностью достаточно долго; это приводит к заметной коррозии. Удастся ли разработать метод устранения коррозии, причиной которой является неполное сгорание в той части газового потока, которая предназначается для обогрева экономайзеров или подогревателей воздуха, в настоящее время сказать трудно. Конечно, при решении этой задачи нет необходимости в том, чтобы копоть выпускалась на воздух.

Наши познания в вопросах конденсации при температурах, близких к кислотной точке росы, базируются в основном на работе Британской научно-исследовательской ассоциации по использованию угля [93].

Койт считает, что борьбу с коррозией, обусловленной конденсацией кислой пленки влаги, можно осуществить следующими методами: 1) применением коррозионностойких материалов, таких как некоторые марки нержавеющей стали или хастеллой С; 2) использованием топлива с малым содержанием серы или 3) поддерживая температуру поверхности выше кислотной точки росы [94].

Первый из этих методов увеличил бы капитальные затраты, второй — эксплуатационные расходы, а третий снизил бы общую производительность. В Англии, по-видимому, невозможно избежать применения топлива, содержащего серу, однако значительный интерес вызывают предложения Рендела и Уилсона о добавлении к продуктам сгорания контролируемых количеств аммиака; в этом случае преодоление коррозионных затруднений не связано с использованием дорогостоящего топлива или со снижением производительности. Необходимо следить за развитием работ в этом направлении [95].

Кир проводил экспериментальную работу по использованию пиридина и других оснований каменноугольной смолы с целью снижения коррозии, вызываемой дымовыми газами; однако едва ли полученные результаты можно применить на силовых станциях [96].

Поведение разных литейных сплавов, содержащих железо, хром и никель, в дымовых газах как окислительного характера, так и восстановительного, описано в работе [97].

Кроме того, имеется возможность предотвращения до какой-то степени образования  $\text{SO}_3$ . В процессе сгорания топлива образуется главным образом  $\text{SO}_2$  и его превращение в  $\text{SO}_3$ , как считает Харлоу, происходит на более горячих участках котла, например на поверхностях пароперегревателей. «Высокотемпературные отложения» (сернокислородное окисное железо совместно с большим количеством угольной золы), образующиеся на пароперегревателе, следует отличать от «низкотемпературных отложений», образующихся в результате конденсации на экономайзере и воздухонагревателе. Как полагают, катализатором процесса превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  является окись железа, которая в соответствующих условиях превращается в сернокислую окись железа; окись железа может образоваться из ржавчины. Сульфатные отложения на трубах пароперегревателя являются причиной адгезии к поверхности угольной золы в спекшемся состоянии или в виде шлаков и, как полагает Харлоу, если бы можно было избежать образования нижних сульфатных слоев, то золообразование на поверхности металла происходить не могло бы. Он рассматривает ряд методов предотвращения образования  $\text{SO}_3$  и считает, что тонкоизмельченная зола, вводимая при применении пылевидного топлива, является полезной, поскольку она тормозит каталитическое действие ржавой малоуглеродистой стали. Он делает вывод, что «применение пылевидного топлива, по-видимому, должно быть самым лучшим способом разрешения этой проблемы», доказательством чего могут служить некоторые установки Англии и Америки, где применяется пылевидное топливо. На этих установках коррозия, вызываемая дымовыми газами, весьма ограничена [98].

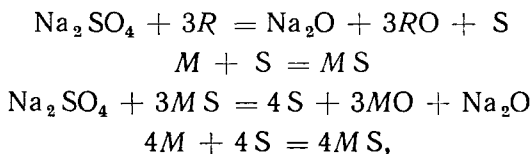
Исследовались и другие пути. Несколько лет тому назад Толлей сравнивал каталитическое окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на чистой стали, на стали, покрытой алюминием методом напыления и «алюминизированной» стали (получавшейся путем нанесения сплава алюминия с кадмием и последующего нагрева с целью испарения кадмия; в результате на поверхности должен получиться сплав железа с алюминием). В случае применения последнего процесса получения алюминиевого покрытия скорость реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  была значительно ниже, чем на чистой стали; это, несомненно, связано с низкой каталитической способностью окиси алюминия, образовавшейся на поверхности металла. Хотя подобные эксперименты и не имели прямого отношения к котлам, работающим на нефти, они представляют некоторый практический интерес и для них; однако на их основе нельзя сделать вывод, что покрытием железа алюминием или его сплавами можно полностью избежать каталитического действия [99].

Возможно, что аммиачный метод, о котором уже упоминалось, окажется лучшим способом разрешения рассматриваемой проблемы на установках, работающих на жидком топливе, однако и другой метод (добавка нафтената цинка к нефти), несомненно, представляет интерес; отходы цинкового производства можно также добавлять и к твердому топливу, и в получаемом в обоих случаях дыме (содержащем цинк) количество  $\text{SO}_3$  уменьшается [100].

**Коррозия, вызываемая натриевыми солями, находящимися в топливе.** Вследствие того, что в Британском угле часто содержится соль, в дымовых газах встречаются значительные количества хлористого водорода, иногда достигающие 0,02%, тогда как содержание  $\text{SO}_3$  редко превышает 0,01%. Присутствие хлористого водорода увеличивает коррозию при температурах, близких к 115° (т. е. значительно ниже кислотной точки росы); при температурах в непосредственной близости и кислотной точке росы влияние хлористого водорода незначительно: большое увеличение скорости коррозии он вызывает ниже водной точки росы. Содержание хлора в топливе может достигать 1%, и, поскольку в основном он находится там в виде хлористого натрия или калия, он может способствовать отложению на пароперегре-

вателе такого осадка, сцепление которого с поверхностью осуществляется с помощью щелочного вяжущего вещества [101].

Наличие натрия в нефти также является причиной затруднений особенно в газовых турбинах. В золе таких нефтей образуется сульфат натрия, и, хотя чистый сульфат натрия, по-видимому, безвреден, небольшое количество сернистого натрия может привести к образованию на металлической поверхности эвтектики из металла и сульфида металла; если только этот процесс начнется, то восстановление сульфата в сульфид происходит по автокаталитической реакции и дальнейшее разрушение идет быстро. Поэтому зола, содержащая сульфат натрия и уголь, представляет опасность. Однако автокаталитический процесс иногда, по-видимому, начинается самопроизвольно. Как и в большинстве автокаталитических реакций, в данном случае отсутствует хорошая воспроизводимость результатов даже между тщательно проведенными опытами. Эту автокаталитическую реакцию изображают следующим образом:



где  $M$  — двухвалентный металл, а  $R$  — восстановитель.

Если эти уравнения правильны, каждый «цикл» увеличивает количество сульфида в 4 раза [102].

## КОНДЕНСАТОРЫ

**Вводные замечания.** Около сорока лет назад коррозия конденсаторных трубок вызывала больше затруднений, чем коррозия любого другого оборудования. В настоящее время, за исключением случаев загрязненной воды, конденсаторные трубки вызывают мало тревоги, хотя с применением повышенных скоростей подачи воды в недалеком будущем эти проблемы могут возникнуть снова. Существует мнение, что в определенные периоды войны 1914—1918 гг. задержка важных судов в порту для замены конденсаторных трубок причиняла Британскому адмиралтейству столько же хлопот, сколько и вражеский флот; эти трудности были преодолены частично благодаря тщательному исследованию Бенгоу и Мэя с сотрудниками, частично благодаря улучшению конструкций конденсаторов, а частично благодаря применению новых материалов, таких, как медноникелевые сплавы и алюминиевая латунь.

Рамки книги не дают возможности подробно рассмотреть вопросы коррозии конденсаторов, однако для тех, кто может встретиться с этими проблемами, мы приводим соответствующую литературу [103].

В начале века основными материалами для конденсаторных трубок были  $\alpha$ -латуни (особенно содержащие 60% меди и 40% цинка), которые нашли широкое распространение на континенте, и  $\alpha$ -латунь, например 70/30, которая чаще применялась в Соединенном Королевстве. Первые обладают большей прочностью, но коррозионные элементы, образуемые  $\beta$ -фазой в качестве анода и  $\alpha$ -фазой в качестве катода, иногда заставляли сомневаться в их пригодности. Как правило, структура  $\alpha$ -латуней в конденсаторных трубках состоит из зерен  $\alpha$ -фазы, окруженных частичками из  $\beta$ -фазы; коррозия, сосредоточивающаяся на  $\beta$ -фазе, при проникновении глубоко в металл может вызвать значительно больший ущерб, чем тот, который соответствует чисто коррозионным потерям веса.

Такой характер коррозии  $\alpha$ -латуни имеет место не только в конденсаторных трубках. Мунц-металл ( $\alpha$ -латунь) применяется для обшивки

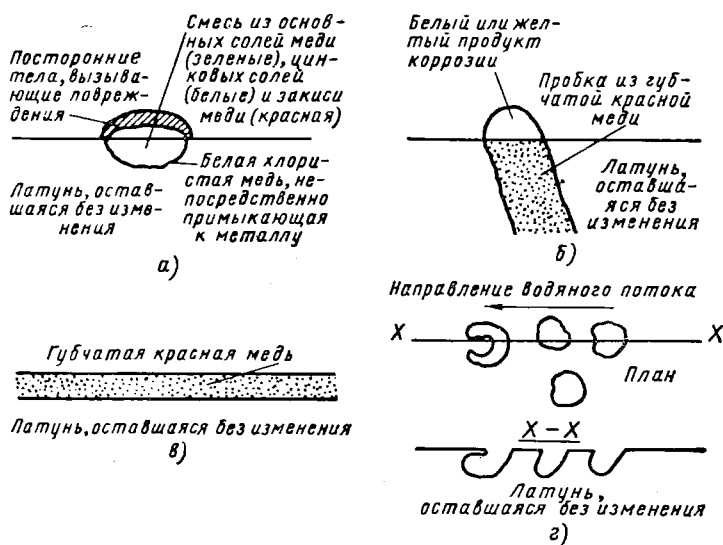
деревянных свай в некоторых широких устьях рек Новой Зеландии, где в одном из положений приливов и отливов пресная речная вода протекает над более тяжелой морской водой; в этих условиях создается коррозионный элемент мунц-металл|морская вода|пресная вода|мунц-металл. Латунь в морской воде является анодом, так как концентрация медных катионов здесь низка вследствие образования комплексных анионов типа  $[\text{CuCl}_2]^-$  или  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ; в результате этого создаются благоприятные условия для коррозии  $\beta$ -фазы латуни на нижних участках свай. Что же касается того, насколько этот коррозионный эффект серьезен, зависит от структуры, которая, в свою очередь, зависит от первоначальной термообработки сплава. Если в результате термообработки образовалась непрерывная сетка из  $\beta$ -фазы, полностью изолирующая зерна  $\alpha$ -фазы одно от другого, то полное разрушение сплава происходит за два года. Если же  $\beta$ -фазы, находящейся в структуре сплава, не хватало для образования непрерывной сетки, то сплав был устойчив [104].

Трубки из  $\alpha$ -латуни не подвержены такому типу разрушения при условии, что термообработка была проведена правильно; в случае неправильной обработки небольшие количества  $\beta$ -фазы могут остаться между зернами даже в латуни, содержащей 70% Cu и 30% Zn, которая в равновесном состоянии должна иметь структуру исключительно из  $\alpha$ -фазы.  $\alpha$ -латунь, содержащая олово и образующая пленки с лучшими защитными свойствами, чем на простых медноцинковых сплавах, называется адмиралтейской латунью и имеет состав: 70% Cu, 29% Zn и 1% Sn. Одно время на трубках, изготовленных из этих сплавов, иногда происходило продольное растрескивание, которое, безусловно, представляет собой большую опасность, чем постепенно образующаяся течь. Причиной такого растрескивания (в настоящее время редко наблюдаемого) являются внутренние напряжения, которых можно избежать, если оправа и волочильная доска хорошо подобраны; кроме того, их можно устранить соответствующим отжигом [105].

**Коррозия в местах отложений посторонних частиц.** В то время, когда широко применялись латунные трубки, скорость воды в конденсаторах, работающих на суше, была, как правило, невелика и срок службы трубок часто был большим; это, вероятно, объясняется образованием защитного слоя по тому же механизму, как описано на стр. 117. Иногда они сохранялись в хорошем состоянии также и на судах, однако на трубках морских конденсаторов периодически развивалась интенсивная локальная коррозия в местах отложения посторонних частиц. Если этими частицами были кусочки кокса или другого углистого вещества, предполагалось, что они действовали в качестве катода коррозионной пары, и коррозия не вызывала удивления. Часто, однако, это были тела, не проводящие ток, вроде небольших камешков или ракушек, щепок или морских водорослей, хлопчатобумажных волокон или даже мелкой рыбешки и медуз. В этих случаях причину коррозии сперва не могли объяснить. В настоящее время достаточно хорошо установлено, что эти частицы действовали как экраны, закрывающие доступ кислороду к поверхности; поэтому они в значительной степени уменьшали вероятность самозалечивания несплошностей, которые могут самопроизвольно возникать в защитном слое, вследствие недостаточной подачи кислорода (стр. 122, 197). Если коррозионный процесс начался, то следует ожидать, что токи дифференциальной аэрации вызовут интенсивную коррозию в местах, куда доступ кислорода закрыт; это объясняет наблюдаемое явление, так как аэрируемый катод значительно больше анода, а в связи с движением воды восполнение кислородом коррозионной среды на основной части поверхности легко обеспечивается. Тот факт, что коррозия часто продолжается и после удаления постороннего тела, вызвавшего ее, происходит, несомненно, вследствие преграждения доступа кислорода к поверхности уже образовавшимися продуктами коррозии; застойные условия в узких каналах, которыми про-

резаны продукты коррозии, должны препятствовать доступу кислорода к металлу; единственный путь подхода кислорода к металлу — медленный диффузионный процесс; в тех случаях, когда продукт коррозии содержит соединения одновалентной меди, кислород используется на химическую реакцию с этими соединениями и доступ кислорода к поверхности металла становится еще более затрудненным. Большое количество случаев местной коррозии, в результате которой часто образуются отчетливые питтинги (фиг. 89, а), вероятно, имеет место в периоды остановки оборудования, когда вода неподвижна.

Каким бы ни был механизм коррозии, вызываемой посторонними телами и отложениями, очевидное средство борьбы с ней, рекомендованное Бенгоу,



Фиг. 89. Виды коррозионных повреждений на бронзовых конденсаторных трубках (Кэмпбелл):

а — повреждение под отложениями; б — обесцинкование — образование пробки; в — обесцинкование слоями, г — ударная коррозия.

заключается в том, чтобы не допускать загрязнения труб этими веществами. Трубы следует очищать с помощью относительно мягких щеток; грубые щетки могут нарушить защитную пленку и вызвать коррозионное разрушение металла. В ранних работах Бенгоу содержалось много полезных рекомендаций, как обеспечить чистоту труб. Его «Заметки по коррозии и защите конденсаторных трубок» (издано Институтом металлов), опубликованные в 1925 г., и в настоящее время не утратили своего значения.

Недавно был введен весьма остроумный способ очистки трубок без прерыва работы конденсатора. Хотя основной целью этого способа является повышение теплопередачи, но он, по всей видимости, препятствует также зарождению коррозионного процесса. Этот способ, предложенный Тапрогге, заключается в том, что в поток охлаждающей воды вводят некоторое количество шариков из губчатой резины с плотностью равной плотности воды; диаметр шариков (не в сжатом состоянии) незначительно больше внутреннего диаметра трубки; проходя через трубки, они автоматически вытирают ее поверхность, на выходе они очищаются, после чего вновь поступают в систему [106].

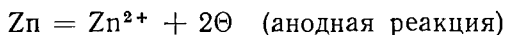
Кэмпбелл отмечает, что посторонние частицы органического характера, попадающие и остающиеся в конденсаторных трубках, могут вызывать весьма серьезную коррозию в результате действия продуктов распада [107].

**Обесцинкование.** В те дни, когда Бенгоу начинал свои исследования, странные расхождения в поведении различных партий латунных конденсаторных трубок часто ставили специалистов в тупик. В конце концов, этот вопрос выяснили Бенгоу и Мэй. Было обнаружено, что некоторые (но не все) трубки претерпевали опасное изменение, при котором латунь в определенных местах превращалась в губчатую медь; при этом больших изменений поверхности трубки не наблюдалось; при воздействии же на трубу острым предметом выяснилось, что превращенный металл был мягким. Иногда такое превращение в губчатую медь носило локальный характер: образовывались местные пробки (фиг. 89, б), но в кислых средах оно часто развивалось вширь, в результате чего превращению подвергались лишь поверхностные слои (фиг. 89, в). В морской воде, которая (если только она не загрязнена), имеет слабощелочную реакцию, наиболее распространенным видом превращения является образование пробок; иногда пробка из губчатой меди пронизывала всю толщу стенки трубки, создавая в конечном счете течь, а иногда под давлением воды пробка совсем выпадала; при этом появлялся свищ значительного размера. Основным продуктом коррозии, сопровождающим обесцинкование, по-видимому, является хлористый цинк; соединения меди в них практически отсутствуют. В трубках же, не претерпевавших «обесцинкования» (как его стали называть), образовывались зеленые продукты коррозии, содержащие основную хлорную медь  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

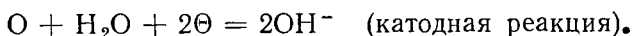
Бенгоу и Мэй обнаружили, что трубки, остававшиеся незатронутыми процессом обесцинкования, содержали следы мышьяка и что предотвращение обесцинкования возможно, если в латунь, изготовленную из материалов, не содержащих мышьяка, ввести этот элемент. В настоящее время широко практикуются добавки 0,02—0,06 % мышьяка к латунным конденсаторным сплавам (включая и алюминиевую латунь, которая рассматривается ниже). С тех пор, как был принят этот метод, обесцинкование больше не представляет серьезной опасности [108].

Еще два элемента, стоящие в той же группе периодической таблицы, а именно: фосфор и сурьма — напоминают мышьяк по их способности предотвращать обесцинкование. Однако добавка фосфора для этой цели не может быть рекомендована, поскольку результаты недавних работ Бема показывают, что наличие фосфора (по крайней мере, в алюминиевой латуни) в количествах, превышающих 0,02 %, делают металл чувствительным к межкристаллитной коррозии; мышьяк может вызвать такое же явление, если он находится в латуни в избытке (например, в количестве 0,1 %), но он значительно менее опасен, чем фосфор [109].

Существуют две теории процесса обесцинкования. Наиболее очевидной является та, по которой цинк удаляется из металла в результате анодной реакции, оставляя свободные места там, где раньше находились атомы цинка; это объяснило бы пористость меди. Другая теория состоит в том, что в раствор переходят оба элемента, но после достижения некоторой концентрации ионов меди в растворе происходит обратное осаждение меди на катоде, причем разряд ионов меди на катоде происходит с той же скоростью, что и растворение меди на аноде. Эффективные реакции по обеим теориям одинаковы, а именно:



и



Таким образом, э. д. с. в обоих механизмах должна быть одной и той же, но в первом случае сопротивление скоро должно вырасти, поскольку ионам цинка приходится пробираться сквозь очень мелкие поры в меди. Все же трудно себе представить, как первый механизм может продолжаться после



того, как в первых нескольких атомных слоях латуни пройдет процесс обесцинкования.

По всей вероятности, первый механизм играет важную роль в начале процесса. По-видимому, процесс обычно начинается в местах с повышенным содержанием цинка, например на границах зерен, где, как уже было показано, могут находиться частички  $\beta$ -фазы (даже в латуни, содержащей 70 % меди и 30 % цинка, которая в равновесном состоянии должна состоять полностью из  $\alpha$ -фазы); латуни, содержащие лишь 15 % цинка, как правило, не подвергаются обесцинкованию. Места, богатые цинком, анодны по отношению к остальной поверхности и оба элемента — медь и цинк — начинают переходить в раствор; когда соединения меди накопятся в достаточном количестве, металлическая медь сможет обратно высаживаться на участках, расположенных недалеко от места растворения, и процесс может продолжаться неограниченно долго уже по второму механизму. Возможно, что мышьяк адсорбируется или осаждается в результате взаимного замещения как раз на тех точках, где должны были образоваться центры кристаллизации обратно осаждаемой меди, однако механизм его действия все еще точно не установлен [110].

При больших скоростях движения воды польза от мышьяка имеет ограниченный характер, так как в этих условиях становятся возможными другие виды коррозии; мышьяк не дает также эффекта в  $\alpha\beta$ -латунях.

Теория обратного осаждения меди, которой придерживался Бенгоу в своих ранних работах, нашла сильную поддержку в результатах исследования электрополированных шлифов, выполненного в лаборатории Лякомба; предметом изучения была латунная поверхность, претерпевшая локальное обесцинкование в виде питтинга. На шлифах, проходящих через питтинг под прямым углом к основной поверхности, красная металлическая медь видна не в виде непрерывной пористой массы (как это можно было ожидать, если бы медь оставалась после растворения цинка), а в виде отдельных слоев, расположенных параллельно друг другу; на шлифах, вырезанных параллельно основной поверхности, медные слои расположились в виде примерно концентрических колец. Французские исследователи считают, что и медь, и цинк переходят в раствор, причем цинк выпадает в осадок в виде гидроокиси (или, возможно, в виде основной хлористой соли), а медь выделяется в виде металла на всей поверхности еще не изменившейся латуни. Однако вновь осажденная медь все еще пориста, и, по-видимому, под ней начинается процесс коррозии, так что по прошествии какого-то времени медный слой будет подточен и начнется осаждение меди на новой поверхности неизменной латуни на значительном расстоянии под первым слоем осадка. Таким путем образуется последовательный ряд параллельных медных слоев [111].

**Ударная коррозия и коррозионно-эрозионные повреждения.** Меры, о которых говорилось выше, обычно применялись для предотвращения серьезных повреждений в отсутствие загрязнений при таких скоростях движения воды в конденсаторах, которые были во времена, когда Бенгоу начал свои исследования. Но с годами скорости движения воды увеличивались и, естественно, что на судах эта тенденция к повышенным скоростям была больше, чем на суше, поскольку на судах пространство ограничено, а обеспечение водой не ограничено. Поэтому вскоре после успешного разрешения Бенгоу вопроса борьбы с коррозией, обусловленной отложениями, встала задача борьбы с новым видом коррозии.

Местное нарушение защитной пленки может произойти там, где большие пузырьки воздуха, ударяясь о поверхность на входных концах трубок, разбиваются на мелкие пузырьки; в случае материалов, применявшихся для изготовления трубок ранее, коррозия может происходить при локальной турбулентности, даже в отсутствие пузырьков. Часто думают, что повре-

ждение пленки вызывается ударом; это и на самом деле может случиться, если вода содержит взвешенные частички песка. Вполне возможно, что даже пузырек воздуха образует на мгновение углубление в металле (может быть в упругой области), так что менее упругий окисел (или пленка другого типа) не сможет достаточно расшириться и закрыть всю мгновенно образовавшуюся новую поверхность и в пленке образуются трещины. Другая возможность образования повреждений состоит в том, что образование из больших пузырей большого количества маленьких пузырьков сопровождается огромным увеличением энергии поверхности раздела, которая может быть снижена, если частички окисла покинут металл, приставши к маленьким пузырькам. Тщательное микроскопическое исследование с применением кинематографических средств могло бы дать возможность отличить один механизм от другого, однако в настоящее время можно лишь утверждать, что в результате удара больших пузырьков пленка повреждается. Удар часто повторяется в одних и тех же точках, создавая язвочки, развитие которых обычно согласуется с направлением потока воды, и часто по форме они напоминают лошадиную подкову; язвочки такой формы характерны для ударной коррозии, они обычно бывают чистыми и не содержат продуктов коррозии (фиг. 89, з).

Хотя ударную коррозию, как правило, связывают с пузырьками воздуха в воде, она может иметь место и в отсутствие таких пузырьков при очень высоких скоростях движения воды или при наличии в воде взвешенных частичек песка. Все эти случаи можно объединить под одним общим термином «коррозионно-эрозионное воздействие» или «совместное действие», дополнительные примеры которых приведены в главе XVIII.

Одним из методов борьбы с воздействием такого рода является исключение возможности ударов больших пузырьков; меньшие пузырьки, по-видимому, относительно безвредны. В этом отношении кое-что было сделано усовершенствованием конструкции конденсатора. Однако основной путь разрешения проблемы ударной коррозии заключается в использовании сплавов, на поверхности которых поврежденная защитная пленка самопроизвольно восстанавливается. Способность алюминия создавать защитные пленки, упоминавшаяся на стр. 64, присуща также и многим сплавам, содержащим алюминий в относительно небольших количествах.

В результате введения алюминия в латунь был создан относительно недорогой материал, обладающий удивительной устойчивостью к ударной коррозии; обычный состав такого сплава: 76—78% меди, 1,8—2,3% алюминия и остальное в основном цинк; в целях предотвращения обесцинкования целесообразно ввести в него также 0,04% мышьяка. Превосходные эксплуатационные условия этого сплава объясняются его защитной пленкой, однако именно вследствие этого, в условиях, когда имеет место непрерывное действие песка, этот сплав давал плохие результаты. Другая возможность, о которой следует помнить, это — межкристаллитное растрескивание такого сплава в охлаждающих системах, если пользуются водой, содержащей аммиак. В случае незагрязненной воды его стойкость исключительно высокая и он широко применяется на судах; такая латунь дает хорошие результаты в условиях нефтеперерабатывающих заводов [112].

История внедрения алюминиевой латуни напоминает приключенческий роман; не все воспоминания, правда, согласуются друг с другом; фактический же материал, насколько автору удалось его установить, изложен в работе [113].

Тот факт, что стойкость против ударной коррозии зависит от залечивания пленки, отчетливо показан в ранних работах Мэя. Чтобы проследить состояние пленки, проводились измерения потенциала, поскольку при нарушении целостности пленки обнажается незащищенный металл и потенциал сразу падает. Мэй наблюдал, что если алюминиевую латунь поцарапать, то потен-

циал падает, но он снова быстро повышается до высоких значений, что говорит о самозалечивании пленки; такого залечивания пленки на обычных латунях, как правило, не происходит. Сильные удары пузырьков не вызывают ощутимого понижения потенциала алюминиевой латуни, однако в случае латуней, не содержащих алюминия, происходит быстрое падение потенциала [114].

Другая группа вполне надежных, но более дорогостоящих конденсаторных сплавов, имеет в своем составе в качестве основных компонентов медь и никель. Первым материалом этого класса, получившим широкое распространение, был сплав, содержащий 70% меди и 30% никеля; впоследствии постепенно выяснилось, что наличие в нем железа повышает его стойкость; в настоящее время к этому сплаву обычно добавляют 0,4—1,0% железа и 0,5—1,5% марганца. Если содержание каждого из этих двух элементов довести до 2%, то получается сплав с исключительно хорошей сопротивляемостью против истирания шламом, а общая коррозионная стойкость остается примерно такой же, как и у обычного сплава с 0,7% железа и 1% марганца, правда, стойкость сплава в загрязненной воде понижается [115].

В связи с нехваткой никеля, были предприняты успешные попытки создать материалы, в которых главную роль играет железо. Работа Британской ассоциации по исследованию цветных металлов во время второй мировой войны привела к созданию сплава с 5% никеля и 1,2% железа, хорошо подходящего для водопроводных, пожарно-водопроводных магистралей, а также других труб, по которым протекает морская вода на судах. Был разработан сплав с 10% никеля и 2% железа, который мог бы быть пригодным для конденсаторов, но, ввиду хороших эксплуатационных данных алюминиевой латуни, он в Англии не нашел широкого применения. В США сплавы, содержащие 10% никеля и 0,7—1,5% железа, применяются в значительных количествах.

Другой материал, показавший при испытаниях ограниченных масштабов хорошую стойкость, это — бронза, содержащая 10—12,5% олова. Инглис отмечает, что сплав с 12,5% олова лишь незначительно уступает сплаву, содержащему 30% никеля и фактически превосходит его в условиях, где имеет место сильное истирание шламом [116].

**Коррозия конденсаторных трубок под воздействием загрязненной воды.** Проблемы, обусловленные загрязнением портов и широких устьев рек, в настоящее время еще полностью не разрешены; к ним относятся вопросы эксплуатации котлов силовых станций, расположенных в этих местах, а также судовых котлов. При решении вопроса, откуда забирать воду для силовых станций следует учитывать коррозию конденсаторов; нежелательно, чтобы на судах в периоды, когда машины остановлены, в конденсаторах находилась вода из загрязненного порта. Если же в результате обычной работы в открытом море на трубках образовалась хорошая защитная пленка, то вероятность того, что устойчивость металла в загрязненной воде будет достаточной, возрастает.

В отношении коррозионного воздействия загрязнений в воде и абразивного воздействия песка разные металлы ведут себя по-разному. На одной силовой станции, где забор воды, к сожалению, был помещен около места, куда сбрасывались сточные воды, возникало немало неприятностей из-за местной коррозии; в этом случае трубки из медниконикелевого сплава вели себя лучше, чем алюминиевая латунь. Коррозия в загрязненных водах иногда носит межкристаллитный характер и известен случаи, когда она продолжалась даже после того, как загрязненная вода была заменена на чистую [117].

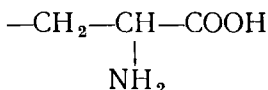
Оловянистая бронза рекомендовалась для применения в загрязненных водах, но ее поведение в этих условиях не всегда было вполне удовлетворительным; она довольно хорошо выдерживает абразивное воздействие

песка и оказывается весьма устойчивой в некоторых водах горнорудных районов; эти воды имеют кислую реакцию вследствие наличия серной кислоты, образующейся из сульфидных минералов.

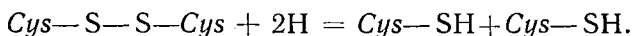
Делать всеобъемлющие выводы трудно; относительное поведение различных материалов может меняться в зависимости от того, происходит ли коррозия из-за присутствия бактерий в трубках или опасных химических соединений (обычно соединений серы), которые часто имеют бактериальное происхождение. По этому вопросу можно найти много полезных сведений в статьях [118].

Особенного упоминания требуют два соединения. Одно из них — сероводород — может образовываться в водах широких устьев реки, особенно поздним летом, когда органические вещества потребляют растворенный кислород в больших количествах, так что сульфат-восстанавливающие бактерии становятся активными. Сероводород вызывает интенсивную коррозию обычных латунных трубок вплоть до образования сквозных отверстий. Вероятно, сероводород является основной причиной быстрой коррозии в загрязненных водах; лабораторные исследования показали, что он может вызвать сильную коррозию и в отсутствие органических сернистых соединений. Тем не менее, значение органической серы нельзя не учитывать.

Серьезные последствия могут возникать, если в загрязненной воде содержится цистин. Цистин представляет собой  $\beta$ -дитио- $\alpha$ -диаминодипропионовую кислоту, которую можно представить в виде  $Cys-S-S-Cys$ , где  $Cys$  — представляет собой группу



Цистин является акцептором водорода и, соединяясь с ним, переходит в цистеин  $Cys-SH$  по реакции



Бурная местная коррозия, связанная с пленками цистина, объясняется эффективностью цистина как катодного деполяризатора; он поглощает водород, образующийся в результате катодной реакции, благодаря чему коррозия может продолжаться неограниченно долго даже в отсутствие кислорода. Не исключено, что цистеин, образующийся в результате поглощения водорода, может быть перенесен движением воды к поверхности и здесь в присутствии кислорода снова превратится в цистин. В этом случае цистеин может рассматриваться как переносчик кислорода [119].

Цистин находится во многих морских водорослях и может выделяться под действием бактерий; он находится в прибрежных и отдаленных от берега водах, но особенно в больших количествах — в портах и широких устьях рек, где органические вещества разрушаются. Возможно, что его не следует называть коррозионно-активным веществом, а лучше называть его опасным ингибитором. Если цистин находится в морской воде в достаточных количествах, то на латуни 70/30 он образует защитную пленку из медно-цистинового комплекса; но если эта пленка становится толстой, то в ней наблюдается склонность к образованию вздутий и она самопроизвольно трескается. Под действием удара она может разрушиться при любой толщине; при этом создается опасное сочетание большого катода и маленького анода. Роджерс обнаружил, что глубина коррозии в результате воздействия воздушной струи на латунный образец, который был предварительно покрыт пленкой в результате погружения его в морскую воду, содержащую цистин, более значительна, чем в случае образца без пленки; устройство для получения воздушной струи, использованное в этих опытах, описано на стр. 734.

**Коррозия под пленками из углистых веществ.** На стр. 119 отмечалось, что наличие пленки из углистых веществ на медных водопроводных трубах может вызвать образование питтингов вследствие сочетания большого катода и маленького анода.

Есть основания полагать, что это может случиться также и на конденсаторных трубах и, хотя, по всей вероятности, это не единственная причина повреждений, инженеры должны учитывать и эту возможность. О таком случае сообщалось в работе [120].

### Прочие ссылки

Много сведений по котельным проблемам содержится в двух сборниках статей [121]. Питтинговая коррозия на английских силовых станциях разбирается также в работах [122]. Вопросы обработки воды рассматриваются в обзоре [123]. Прекрасное обсуждение проблемы конденсаторов дается в статьях Гильберта, упомянутых в работах [103]. Теория, имеющая ряд приверженцев, которая заключается в том, что коррозия котлов может быть связана с термогальваническими токами, создаваемыми элементом, состоящим из двух одинаковых электродов, находящихся при разных температурах, а также экспериментальные данные по этому вопросу могут быть найдены в работах [124].

В двух исследованиях, доложенных в Институте химиков-технологов в январе 1959 г., содержатся совсем свежие экспериментальные данные. В первой работе (Дж. Артурса, Дж. А. Робинса и Т. Б. Уайтфута) разбираются вопросы из практики эксплуатации промышленной силовой станции, на которой на протяжении 1948—1955 гг. для борьбы с каустической хрупкостью болтовых соединений в воду добавляли сульфат натрия. В 1955 г. добавление сульфата было прекращено, а случаев растрескивания не было. С 1957 г. стали вводить гидразин (до этого применяли сульфит); работа с ним не представляла трудностей и внутреннее состояние котла было весьма удовлетворительным. Во второй работе (Р. Л. Риса и Ф. Дж. Р. Тэйлора) обсуждаются стандарты, принятые Главным комитетом по выработке электроэнергии Англии. Рекомендуемая концентрация щелочи, удобная с точки зрения выделения фосфата кальция, должна создавать  $pH-10,7 \div 10,9$  при  $25^\circ$ ; истинные значения  $pH$  не приводятся [125].

Недавно вышли из печати труды симпозиума, посвященного вопросам воды высокой чистоты [126], исследованию по коррозии котельных труб [127], изучению морфологии и закона роста пленок, образующихся на железе в условиях воздействия пара [128]. Два новых исследования Блума и Штрауса находятся в печати. Нужно следить за всеми работами по сплавам для конденсаторных трубок, работающих в загрязненных водах, публикуемыми Британской ассоциацией по исследованию цветных металлов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. R. Woodvine and A. L. Roberts, J. Iron St. Inst. 1926, 113, 219; H. O. Hibbard, стр. 223 — обсуждение; F. A. Ruddock, Engineering 1930, 129, 632.
2. E. C. Potter, частное сообщение, 28 февраля 1957. M. Werner and W. Ruttman. Z. Ver. deutsch. Ing. 1953, 95, 811, 827; H. Tietz, стр. 802, 825; H. Buckholtz, стр. 809; R. Schinn, стр. 818. K. Dangel, Mitteilungen der V. G. B. 1954, 31, 265.
3. L. M. Clark and C. W. Bunn, J. Soc. chem. Ind. 1940, 59, 155.
4. K. V. Aubrey, Nature, 1954, 174, 81.
5. P. Hamer, J. Inst. Heating and Ventilating Eng., 1956, 23, 476.
6. H. F. J. Scrase, Chem. and Ind (Lond.) 1956, p. 919.
7. T. Fordyce, Proc. Instn. mech. Engrs. 1935, 129, 40; G. McNeill, там же, 1943, 150, 107; W. Gregson, там же, 1943, 150, 95.
8. G. P. Pringle, J. Soc. chem. Ind. 1941, 60, 173.

9. C. W. Bunn and L. M. Clark, J. Soc. chem. Ind. 1938, 57, 399; L. M. Clark and P. Hamer, там же, 1935, 54, 257. R. B. Beal and S. Stevens, там же, 1931, 50, 3077.
10. T. R. E. Kressman, Research, 1952, 5, 212; Chem. and Ind. (Lond.) 1957, стр. 1473; S. R. M. Ellis, Chem. and Process Engng. 1955, 36, 79; E. C. Potter and J. F. Moresby «Ion exchange and its industrial application» 1955 (Лондон, Soc. Chem. Ind.).
11. W. Z. Friend, Corrosion 1957, 13, 81t, 84t.
12. C. H. de Whalley, Chem. and Ind. (Lond.) 1958, стр. 8. C. B. Amplett, Metallurg. Reviews 1956, 1, 419, стр. 466.
13. R. E. Hall, G. W. Smith and H. A. Jackson — отчет на тему «Обработка питательной воды», National Electric Light Association, 1923—24, стр. 11.
14. A. J. Gould and U. R. Evans, J. Iron. St. Inst. 1947, 155, 195; U. R. Evans, Engineering 1953, 175, 602; A. Thiel und H. Luckmann, Korrosion u. Metallsch. 1928, 4, 169.
15. C. H. Fellows, J. Amer. Water Wks. Ass. 1929, 21, 1373; E. Ulrich, статья в «Passivierende Filme und Deckschichten», 1955—56, стр. 308, стр. 323—327 (редакторы: H. Fischer, K. Hauffe und W. Wiederholt; издатель — Springer).
16. L. W. Haase, Werkst u. Korrosion 1950, 1, 129.
17. T. V. Arden, J. chem. Soc. 1950, стр. 882; П. А. Крюков и Г. П. Авсеевич, Z. Elektrochem. 1933, 39, 884; L. H. N. Cooper, Proc. roy. Soc. (13) 1935, 118, 419; 1937, 124, 299; R. Fricke und S. Rihl, Z. anorg. Chem. 1943, 251, 414; D. L. Leussing and I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc., 1953, 75, 247.
18. W. Feitknecht, Chimia, 1952, 6, 3 (особенно стр. 9).
19. H. O. Forrest, B. E. Roetheli and R. H. Brown, Industr. Engng. Chem. 1931, 23, 650 (особенно стр. 651).
20. G. Schikorr, Z. Electrochem. 1929, 35, 65; U. R. Evans and J. N. Wanklyn, Nature 1948, 162, 27; F. J. Shipko and D. L. Douglas, J. phys. Chem. 1956, 60, 1519.
21. V. J. Linnenbom, J. electrochem. Soc. 1958, 105, 322.
22. A. A. Berk, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1955, 77, 441; S. T. Powell and L. G. von Lossberg, Corrosion 1949, 5, 71.
23. E. C. Potter, Research 1955, 8, 450; Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, 1956, Bull. N 32, p. 73; частное сообщение, 3 февраля 1956 г.
24. C. H. Zappfe, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1944, 66, 81; W. C. Schroeder and A. A. Berk, там же, 1944, 66, 117.
25. C. E. Kaufman, W. H. Trautman and W. R. Schnarrenberger, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1955, 77, 423 (особ. 427).
26. R. E. Hall, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1944, 66, 457; J. Leicester, Trans. Inst. mar. Engrs. 1957, 69, 129.
27. C. D. Weir, J. appl. Chem. 1957, 7, 505.
28. E. W. F. Gillham, Trans. Inst. mar. Engrs. 1957, 69, 140.
29. U. R. Evans, Engineering 1953, 175, 602.
30. R. L. Rees and Howes, Combustion Feb. 1949, 20, стр. 49, L. E. Hankison and M. D. Baker, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1947, 69, 479.
31. E. W. F. Gillham, Trans. Inst. mar. Engrs. 1957, 69, 140. E. C. Potter, частное сообщение, июль 31, 1958.
32. E. C. Potter and J. F. Moresby «Ion Exchange and its Industrial Application», 1955, p. 92 (Soc. Chem. Ind.); D. Parkhouse, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 224.
33. G. Butler and H. C. K. Ison, Trans. Inst. mar. Engrs. 1957, 69, 121; «Chemistry Research», 1956, p. 13 (H. M. Stationery Office).
34. H. Chambers, Engng. and Boiler House Rev. 1952, 67, 222.
35. P. Hamer, Chem. and Ind. (Lond.) 1940, p. 64; G. W. Hewson, там же, 1941, p. 764; W. J. Johnson, Corrosion Symposium (Melbourne University) 1955—56, p. 539.
36. W. C. Schroeder, A. A. Berk and E. P. Partridge, Proc. Amer. Soc. test. Mater. 1936, 36, 11, 721 особ. 746.
37. E. A. Woodward, Power (N. Y.) 1953, 97, N 11, p. 91 (в особенности немецкая работа, цитированная на стр. 93, 212).
38. W. F. Stones, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 120. M. A. Pearson, там же, 1956, p. 1383.
39. R. L. Rees, частное сообщение, March 8, 1957.
40. J. Leicester, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1956, 78, 273. M. D. Baker and M. Marcy, там же, 1956, 78, 299. N. L. Dickinson, D. W. Felgar and E. A. Pirsh, World Power Conference, 1958 (в печати).
41. Proceedings of the International Conference on «Hydrazine and Water Treatments» 1957 (Whiffen, Wigmore Street, London). C. Moreland, Диссертация, Бирмингем. S. R. M. Ellis and C. Moreland, Chem. and Process Engng. 1955, 36, 79; 1956, 37, 47.
42. F. G. Straub, Combustion Jan. 1957.

43. Chem. and Ind. (Lond.) 1956, p. 1384.
44. A. Bairston, J. Francis and G. H. Wyatt, Analyst 1947, 72, 340 (фотометрический метод с использованием крахмала); H. Barnes, там же, 1953, 78, 501 (двойная пипетка для добавления реактивов); A. H. White, C. H. Leland and D. W. Button, Proc. Amer. Soc. test. Mater. 1936, 36, 11, 697 (определение конца реакции в электрохимическом методе) J. Arnott, J. McPheat and P. B. Ling, Engineering 1950, 169, 553; 1953, 176, 103 (применение четыреххлористого углерода для повышения чувствительности метода). G. W. Hewson and R. Ll. Rees. J. Soc. chem. Ind. 1935, 54, 254T; C. Janssen and G. B. Smit, Analyt. Chem. Acta 1957, 16, 27b.
45. F. Tödt, Z. Elektrochem. 1950, 54, 485; A. M. Peers, Chem. and Ind. (Lond.) 1952, p. 959; P. Hirsch, Nature, 1952, 169, 792; A. G. Downson and I. J. Buckland, там же, 1956, 177, 712; P. Hirsch «Galvanic Oxygen Recorder» 1955 (Mond Nickel Co).
46. L. S. Buchoff, N. M. Ingber and J. H. Brady, Analyt. Chem. 1955, 27, 1401; G. P. Alcock and K. B. Coates, Chem. and Ind. (Lond.) 1958, p. 554. P. Л. Бабкин. Электрические станции, 1954, 25, № 1, стр. 16.
47. E. C. Potter, J. appl. Chem. 1957, 7, 285, 297, 309, 317; E. C. Potter and J. F. White, там же, стр. 459; E. C. Potter and G. Whitehead, там же, стр. 629.
48. J. Vesterbel, A. Berger and V. Royer, Bull. Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux 1950, NN 8, 9; H. Wickert und H. Wiehr, Z. analyt. Chem. 1953, 139, 181; 1953, 140, 350.
49. E. C. Potter, частное сообщение, 22 июля 1958.
50. P. Hamer, частное сообщение, 22 июля 1954.
51. T. J. Finnegan, Corrosion 1957, 13, 405t.
52. J. J. Maguire, Industr. engng. Chem. 1954, 46, 994.
53. P. Hamer, J. Inst. heating and ventilating Engrs. 1956, 23, 47b.
54. W. J. M. Cook, Ann. Rep. appl. Chem. 1952, 37, 42 (особенно стр. 45); E. W. F. Gillham, Trans. inst. mar. Engrs. 1957, 69, 140.
55. G. Grube u. H. Gmelin, Z. Elektrochem. 1920, 26, 459.
56. M. Pourbaix, Bulletin Technique Association des Ingenieurs sortis de l'Université libre de Bruxelles, 1946, стр. 67; 1947, стр. 109.
57. C. D. Weir, Chem. Ind. (Lond.) 1953, p. 1077.
58. N. Collari, P. Viridis, Il Calore, 1959, N 1—2.
59. The British Engine Boiler and Electrical Insurance Co Tech. Reports Nos 1, 2 and. 3 (1952—56).
60. R. J. Glinn, C. D. Weir, G. A. Cottell, M. Werner, C. Edeleanu, G. M. Sellar and A. A. Berk, Chem and Ind. (Lond.) 1953, стр. 1075.
61. W. C. Schroeder and A. A. Berk, U. S. Bur. Mines Bull. 443 (1941); W. C. Schroeder, A. A. Berk and R. A. O'Brien, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1938, 60, 35; 1943, 65, 701.
62. T. E. Purcell and S. F. Whirl, Trans. electrochem. Soc., 1943, 83, 343; A. A. Berk, Chem. and Ind. (Lond.) 1953, стр. 360; R. Rath, там же, 1953H, стр. 600.
63. F. J. Matthews «Boiler Feed Water Treatment» 1935, стр. 219 (Hutchinson).
64. E. C. Potter, частное сообщение, 18 июля 1958 г.
65. A. A. Berk, Industr. engng. Chem. 1948, 40, 1371; Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1951, 73, 859; Chem. and Ind. (Lond.) 1953, стр. 360; R. Ll. Rees, там же, 1952, стр. 1213; 1953, стр. 1086; C. D. Weir and P. Hamer, там же, 1952, стр. 1040.
66. S. W. Parr and F. G. Straub, Illinois Univ., Eng. Exp. Station, Bull. 155 (1926); 177 (1928); 216 (1930); F. G. Straub, R. C. Bardwell and H. M. Landeman, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1942, 64, 393; Amer. Railway engng. Assoc. Bull. 52, 1223.
67. E. R. Woodward, Power 1953, 97, N 11, стр. 91, 212.
68. «Chemistry Research» 1957, стр. 17 (H. M. Stationery Office); Amer. Soc. mech. Engrs. Boiler Construction Code, Sect. VII (1951).
69. O. V. S. Bulleid, J. Instn. Loco. Engrs. 1945, 35, 204.
70. E. W. Colbeck, Proc. Instn. mech. Engrs. 1943, 150, 90; J. W. Jenkin, там же, стр. 91.
71. J. S. Hancock, J. Instn. Loco. Engrs. 1947, 37, 336. W. L. Topham, там же, 1939, 29, 805.
72. R. J. Barham, частное сообщение, 8 ноября 1935.
73. A. A. Berk, Industr. engng. Chem. 1948, 40, 1371.
74. T. H. Turner, Proc. Instn. Mech. Engrs. 1943, 149, 74 (в особенности стр. 77); дискуссия в Instn. Loco. Engrs. May 17, 1945, стр. 204.
75. J. Leick, Werkst. u. Korrosion 1950, 1, 64; Amer. Railway Eng. Assoc. Bull. 1950, 490, 223.
76. J. G. Slater and N. L. Parr, Proc. Instn. mech. Engrs. 1949, 160, 341; «Boiler Corrosion and Water Treatment», B. R. 1334 (H. M. Stationery Office); B. S. 1170 (British Standards Institution).

77. F. Wormwell, G. Butler and J. G. Beynon, Trans. Inst. mar. Engrs. 1957, 69, 109; G. Butler and H. C. K. Ison, там же, 1957, 69, 121.
78. J. Leicester, Trans. Inst. Engrs. 1957, 69, 129.
79. R. W. Lanc and H. J. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 1946, 68, 1699.
80. H. Tietz, Z. Ver. dtsh. Ing. 1953, 95, 802, 825.
81. K. Hauffe, Werkst. u. Korrosion 1955, 6, 117 (в особенности стр. 129).
82. M. Werner, Werkst. u. Korrosion 1952, 3, 333; также частное сообщение 17 января, 1955.
83. G. C. Daniels, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1944, 66, 475; W. J. Johnson, Corrosion Symposium (Melbourne University) 1955—56, стр. 539 (в особенности стр. 547).
84. M. Simnad and R. Smoluchowski, J. Chem. Phys. 1955, 23, 1961; см: также стр. 312 настоящей книги.
86. M. Pourbaix, Лекции на Европейском конгрессе по коррозии, Париж, 1957.
87. A. H. Roebuck, C. R. Breden and S. Greenberg, Corrosion 1957, 13, 71t; D. J. De Paul, там же, 1957, 13, 75t; S. C. Datsko, U. S. Atomic Energy Report ANL, 5354 (1954); аннотация в Corros. Tech. 1956, 3, 303.
88. J. G. Ball, J. Inst. Met. 1955—56, 84, 239 (особ. стр. 247).
89. J. E. Draley and W. E. Buther, Corrosion 1956, 12, 441t, 480t; M. J. Lavigne, там же, 1958, 14, 226t. K. M. Carlsen, J. electrochem. Soc. 1957, 104, 147; F. H. Krenz, Corrosion 1957, 13, 575t.
90. D. L. Douglas and F. C. Zyzyes, Corrosion 1957, 13, 361t, 433t.
91. J. N. Wanklyn, A. E. R. E. 1956, M/M 116; аннотация в J. appl. Chem. 1957, 1, 22.
92. M. C. Bloom, M. Krulfeld, W. A. Fraser and P. N. Vlannes, Corrosion 1957, 13, 297t (железо); W. K. Boyd and H. A. Прау, там же, 1957, 13, 375t (нержавеющие стали и сплав инконель при температурах, близких к критической); J. Herenguel and P. Lelong, C. R. 1956, 242, 294t; Rev. Metallurg. 1956, 53, 784 (в особ. фиг. 10, стр. 789) (алюминий); K. M. Carlsen, Corrosion, 1957, 13, 53a; J. electrochem. Soc. 1957, 104, 147 (алюминий при 100 и 230°); H. Coriou and others, Rev. Metallurg. 1959, 53, 775 (алюминий); A. B. McIntosh, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, стр. 687, особ. стр. 690 (разные материалы); E. C. Potter, Rep. Progr. appl. Chem. 1956, 41, 170; Met. Abs. 1957, 25, 27 до 31 (обобщающие сведения).
93. G. Whittingham, J. appl. Chem. 1951, 1, 382; D. Flint and R. W. Kear, там же, 1951, 1, 388; R. W. Kear, там же, 1951, 1, 393; P. F. Corbett, D. Flint and R. F. Littlejohn, J. Inst. Fuel 1952—53, 25, 246; H. D. Taylor, Trans. Faraday Soc. 1951, 47, 1114; J. R. Rylands and J. R. Jenkinson, Proc. Instn. mech. Engrs. 1949, 158, 405; A. Marsden, Chem. and Ind. (Lond.) 1958, стр. 85.
94. R. L. Coit, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs., 1956, 78, 89.
95. L. K. Rendle and R. D. Wilsdon, J. Inst. Fuel 1956, 29, 372. Брошюра, опубликованная фирмой Shell — Mex. and B. P. Ltd. «Control of Low Temperature Flue Gas Corrosion».
96. R. W. Kear, J. appl. Chem. 1954, 4, 674.
97. J. H. Jackson, C. J. Slunder, O. E. Harder and J. T. Gow, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 1953, 75, 1021.
98. W. H. Harlow, Proc. Instn. mech. Engrs. 1949, 160, 359; дискуссия: стр. 369—379.
99. G. Tolley, J. Soc. Chem. Ind. 1948, 67, 369; W. E. Ballard, Proc. Instn. mech. Engrs. 1949, 160, 374.
100. R. W. Kear, Corros. Tech. 1956, 3, 125.
101. R. W. Kear, Fuel. 1954, 33, 119; G. Whittingham Corros. Tech. 1954, 1, 182.
102. E. L. Simons, G. V. Browning and H. A. Liebhaufsky, Corrosion 1955, 11, 505t.
103. G. D. Bengough, R. M. Jones, W. E. Gibbs, R. H. Smith, O. F. Hudson, R. Piret and R. May, J. Inst. Met. 1911, 5, 28; 1913, 10, 13; 1916, 15, 37; 1919, 21, 167; 1920, 23, 65; 1924, 32, 81; 1928, 40, 141; R. May, Trans. Inst. mar. Engrs., 1937—38, 49, 171; 1938, 50, 194; P. T. Gilbert and R. May, там же, 1950—51, 62, 291; P. T. Gilbert, там же, 1954, 66, 1; I. G. Slater, L. Kenworthy and R. May, J. Inst. Met. 1950, 77, 309; S. F. Dorey, там же, 1953—54, 82, 497 (особ. стр. 499); M. Cook, там же, 1950, 77, 646; 1954—55, 83, 433 (особ. стр. 436, 438). L. B. Pfeil, Trans. Inst. mar. Engrs. 1954, 66, 169; C. Breckon and J. R. T. Baines, там же, 1955, 67, 363; H. S. Campbell, J. Heating Ventilating Engrs. 1956, 23, 469 (особ. стр. 473); P. T. Gilbert, Engng. and Boiler—house Rev. 1959, 74, 12.
104. W. Donovan and T. E. Perks, J. Soc. chem. Ind. 1924, 43, 727, 75T.
105. R. H. N. Vandrey and W. E. Ballard, Trans. Faraday Soc. 1921—22, 17, 52; H. Moore and S. Beckinsale, J. Inst. Met. 1922, 27, 149; 1923, 29, 285; R. J. Anderson and E. G. Fahlman, там же, 1925, 34, 271.
106. Брошюра «Taproge system of continuous cleaning of condenser tubes» (Yorkshire Imperial Metals, Ltd; Британский патент № 700833 от 12 ноября 1951).
107. H. S. Campbell, частное сообщение 2 апреля 1958.
108. G. D. Bengough and R. May, J. Inst. Met. 1924, 32, 81 (особ. стр. 169, 184); L. Kenworthy and W. G. O'Driscoll Corros. Tech. 1955, 2, 247.



109. R. S. Bem, *The Engineer* 1958, 206, 756; W. Lynes, *Amer Soc. Test. Mater.* 1941, 41, 859.
110. F. W. Fink, *Trans. electrochem. Soc.* 1939, 75, 441; U. R. Evans, там же, стр. 446; W. H. Bither, там же, стр. 448.
111. M. Pruna, B. Le Boucher and P. Lacombe, *Revue de L'Institute Francais du Petrole et Annales des combustibles liquides* 1951, 6, 145 (особ. стр. 154).
112. S. van der Boan, *Corrosion* 1950, 6, 14.
113. U. R. Evans, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1951, стр. 706 (особ. стр. 707, 708).
114. R. May, *J. Inst. Met.*, 1928, 40, 141 (особ. стр. 152); *Metal Ind.* 1930, 37, 378.
115. H. S. Campbell, частное сообщение 2 апреля 1958.
116. N. P. Inglis, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, стр. 184; G. L. Bailey, *J. Inst. Met.* 1951, 79, 243; J. R. Freeman and A. W. Трасу, там же, 1951, 79, 478, а также P. T. Gilbert (см. сноску 103).
117. W. McClimont, *Trans. Inst. mar. Engrs.* 1954, 66, 14; H. C. Bones (стр. 15), F. L. LaQue (стр. 16), F. Latimer (стр. 12), U. R. Evans (стр. 12).
118. T. H. Rogers, *J. Inst. Met.* 1948—49, 75, 19; 1949—50, 76, 597; L. Baker, *Trans. Inst. mar. Engrs.* 1953—54, 65, 26.
119. U. R. Evans, *J. Inst. Met.* 1948—49, 75, 998.
120. C. Breckon and J. R. T. Baines, *Trans. Inst. mar. Engrs.* 1955, 67, 363 (особ. стр. 368).
121. *Bull. Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux* 1951, No 11, 1953, N 19.
122. R. Ll. Rees, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1952, стр. 1213; E. W. F. Gillham and R. Ll. Rees, *Combustion* 1952, 23, April, стр. 39.
123. T. H. Turner, *The Engineer*, 1954, 197, 918.
124. E. D. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.* 1928, 50, 292; N. E. Berry, *Corrosion* 1946, 2, 261; R. M. Buffington, *Corrosion*, 1947, 3, 613; H. N. Uhlig and O. F. Noss, *Corrosion*, 1950, 5, 140; В. В. Герасимов и И. Л. Розенфельд, *Известия Акад. наук СССР* 1957, № 1, стр. 29.
125. J. Arthurs, J. A. Robins and T. B. Whitefoot *Instn. Chem. Engrs.* Jan. 6, 1959; R. Ll. Rees and F. J. R. Taylor; там же.
126. *Corrosion* 1958, 14, 414t — 434t.
127. E. C. Potter, *Chem. and Ind. (Lond.)*, 1959 p. 308.
128. J. Paidassi and D. Fuller, *C. R.* 1958, 246, 604, 759.
129. M. C. Bloom and M. B. Strauss, *J. electrochem. Soc.* (в печати).
-

## ГЛАВА XIII

### АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

#### ТИПЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

**Основные положения.** Термин «атмосферная коррозия» характеризует коррозионные разрушения металла, подвергающегося атмосферному воздействию, в отличие от металла, погруженного в жидкость. Однако атмосферная коррозия объединяет широкий диапазон различных условий. В повседневной жизни металлическая поверхность может быть помещена в условия: а) низкой влажности (ниже критической влажности); в) средней и высокой влажности (выше критической влажности, достигающей значений, при которых начинается конденсация); с) воздействия дождя (при экспозиции на открытом воздухе).

Условия а) и в) встречаются внутри помещения и определяются обычно характером отопления: а) характерны для непрерывно отапливаемых комнат, когда как в) характерны для неотапливаемых или плохо отапливаемых помещений или для экспозиций на открытом воздухе с защитой от непосредственного воздействия дождя. Нельзя утверждать, что в условиях с) металл всегда будет подвергаться большому коррозионному разрушению чем в условиях в), или что в условиях а) металл будет полностью предохранен от коррозии.

Атмосферная коррозия в самом широком смысле слова включает следующие три группы явлений:

1. «Сухое» окисление или «сухая» атмосферная коррозия. Здесь водяные пары или полностью отсутствуют, или, если присутствуют, то не играют существенной роли в реакции окисления. В отсутствие атмосферных загрязнений на большинстве обычных металлов образуются окисные пленки, невидимые при обычных температурах и видимые при повышенных температурах. В присутствии следов газовых загрязнений на меди, серебре и некоторых других цветных металлах видимая пленка образуется даже при обычных температурах, это явление обычно называется тускнением. В таких же условиях железо и сталь остаются блестящими, при условии, если относительная влажность воздуха ниже критической влажности.

2. «Влажная» атмосферная коррозия требует наличия водяных паров в концентрации выше некоторого минимума (критической влажности), а также следов газовых или пылевидных загрязнений воздуха, в присутствии которых скорость коррозии может значительно возрастать; если относительная влажность выше критической, загрязнения атмосферы часто снижают значение критической влажности.

3. «Мокрая» атмосферная коррозия требует непосредственного воздействия дождя или других источников (жидкости) воды.

**Тускнение.** Хотя тускнение обсуждалось уже в главе III, основные положения этого явления мы считаем нужным напомнить.

В 1924 г. Вернон установил близкое сходство между явлениями тускнения и сухого окисления, он показал, что тускнение подчиняется тому же

параболическому закону, который был найден Пиллингсом и Бедворсом примерно в то же время для окисления металлов при повышенных температурах. В чистом воздухе при комнатной температуре рост пленки не подчиняется параболическому закону, на поверхности металла возникают лишь невидимые пленки, изменяющие свою толщину по логарифмическому уравнению. Если же в воздухе присутствуют сернистые соединения, дефекты в решетке окисла становятся более частыми по причине, которая обсуждалась на стр. 75, и возникают видимые пленки; на меди пленка растет по параболическому закону ( $dy/dt = k/y$ ) даже при комнатной температуре; значение  $k$  пропорционально содержанию сульфида серы в атмосфере. Тускнение происходит в практически сухом воздухе, и влага может заметно замедлить этот процесс, если сернистый газ содержится в воздухе лишь в очень незначительных количествах; влага увеличивает скорость коррозии в присутствии избытка сернистого газа (возможно, что при этом возникает новая форма коррозионного разрушения, характерная для влажной коррозии). Более подробные сведения по этому вопросу можно получить в ранних работах [1].

**Влажная атмосферная коррозия.** Когда в атмосфере содержится большое количество водяных паров, получают коррозионные разрушения, очень сходные с теми, которые изучались в главе IV. Однако между теми и другими условиями есть существенная разница. Условия полного погружения характеризуются избытком воды, и скорость коррозии часто контролируется скоростью подачи кислорода, тогда как условия влажной коррозии характеризуются избытком кислорода, а скорость коррозии часто контролируется влажностью воздуха.

На некоторых металлах при относительной влажности выше критической могут наблюдаться значительные коррозионные разрушения, в частности на стали — образование ржавых пятен. В других случаях поражения более поверхностны, но изменение цвета и потеря отражательных свойств создает впечатление интенсивной коррозии, а иногда (как например, в случае рефлекторов) делает изделие непригодным. Измерение потери блеска и коэффициента отражения вследствие атмосферной коррозии (в том числе после коррозии в открытой атмосфере) были проведены Верноном [2].

**Мокрая атмосферная коррозия.** Когда металл подвергается действию дождя, механизм коррозии становится сходным с тем, который наблюдается в условиях полного погружения, однако, когда тонкая струя дождевой воды непрерывно течет по металлической поверхности, подача кислорода будет лучше, чем в том случае, когда металлический образец погружен в воду или когда вода течет по трубе. Капля дождевой воды, удерживаемая вследствие капиллярности в месте соединения двух пластин, создает условия, аналогичные тем, которые получаются, если капля помещена на горизонтальную поверхность металла и окружена увлажненным воздухом, делающим невозможным испарение; даже когда в естественных условиях первая капля испаряется или стекает с поверхности, вторая капля может упасть на то же место и задержаться на поверхности.

**Влияние начальных условий на скорость атмосферной коррозии.** Интересным и странным является тот факт, что метеорологические условия того дня, в который были начаты испытания, могут оказывать влияние на дальнейшее развитие коррозии в течение нескольких месяцев. Это впервые было отмечено Верноном в его работе по меди и цинку, испытывавшихся в открытой атмосфере в Лондоне. На меди, выставленной на испытания зимой, когда атмосфера сильно загрязнена, создаются пленки, которые растут по параболическому закону с относительно высоким значением константы скорости и с образованием цветов побежалости, тогда как при начале испытания летом, когда атмосфера относительно чистая, скорость роста уменьшается быстрее и цвета побежалости не образуются. Нет ничего удивительного

в том, что пленка образовавшаяся зимой, не имеет защитных свойств, тогда как пленка, образовавшаяся летом, обладает защитными свойствами. Это объясняется тем, что среда создает дефекты в структуре окисной пленки.

Неожиданным явился тот факт, что на образце, испытание которого началось летом, пленка продолжает расти без разрушения даже зимой и что эта пленка не дает цветов побежалости.

Примерно аналогичные закономерности были установлены и для цинка, который после начального периода начинает увеличиваться в весе с постоянной скоростью. Скорость коррозии не одинакова для образцов, испытание которых началось в разные сроки, но после начала испытания она не зависит от изменений погоды [3].

В общем виде это положение было подтверждено в Америке Эллисом, который испытывал на открытом воздухе цинковые образцы; испытания продолжались 28 дней в Миддлетауне (Ohio). Потери веса образцов сопоставлялись с метеорологическими условиями за период испытания. Было установлено, что число часов выпадения дождя за первые пять дней испытания, а также число часов, в течение которых (за первые 5 дней) относительная влажность воздуха была близкой к 100%, сильно влияют на величину потери веса за весь 28-дневный срок испытания, выпадение дождя и продолжительность периодов высокой влажности после первых пяти дней не имеют большого значения [4].

Примерно аналогичные результаты были получены на стали, которая испытывалась в Америке Шраммом и Тейлерсоном, все образцы были выставлены на 12 мес., но испытания разных образцов начинались в разные месяцы года; образцы, испытание которых начиналось летом, подвергались значительно меньшим коррозионным разрушениям по истечении 12 мес., чем образцы, испытание которых начиналось зимой [5].

Испытания, проведенные в Индии Саньялом, дали такой же эффект влияния сезона начала испытания для стали, однако на цинке этой зависимости установлено не было (стр. 505).

Майн исследовал состояния стальных образцов, окрашенных по ржавой поверхности и выставленных на крышу, где они подвергались действию дыма из домовых (печных) труб зимой и не подвергались действию дыма летом; на образцах, окрашенных в июне, срок службы краски был большим, чем на образцах, которые были окрашены в декабре. В декабре в ржавчине содержится большое количество растворимых серноокислых солей закиси железа, тогда как в июне их было очень мало (так как образовавшиеся зимой серноокислые соли закиси железа вымывались из ржавчины). Майн сделал важное наблюдение, заключающееся в том, что влага, содержащаяся в ржавчине, обладает большей электропроводностью в присутствии сульфата [6].

В настоящее время автор провел следующий опыт: на образцы шлифованной стали при помощи резинового штампа, смоченного раствором серноокислого закисного железа, автор наносил ряд букв. После сушки буквы, нанесенные таким штампом, становились видимыми. Затем образцы выставлялись на улице в Кэмбридже. Было замечено, что коррозия начиналась на буквах и затем распространялась по всей поверхности. В других опытах поверхность образца покрывалась полистироловым лаком (непигментированным или пигментированным, но прозрачным). В этом случае ржавление быстро начиналось на буквах и развивалось столь быстро, что лак или краска отслаивались уже через несколько недель, в то время как поверхность, расположенная далеко от букв, оставалась чистой и не подвергалась коррозии; это подтверждает взгляды Майна. При образовании ржавчины наблюдались два чередующихся периода: период, когда ржавчина была оранжево-коричневой, и период, когда ржавчина была черной, черные цвета обычно наблюдались после дождя. Первая ржавчина, несомненно, образуется за счет окисления и гидролиза сульфата закиси железа.

В мокрые периоды элемент: железо|раствор серноокислого закисного железа|гидрат окиси железа будет восстанавливать гидрат окиси железа (ржавчину) до магнетита, который в дальнейшем в сухие периоды снова окисляется до гидрата окиси железа. Таким образом, все большее и большее количество железа превращается в рыхлую ржавчину на участках, где присутствует серноокислая закись железа, чем и объясняется быстрое отслаивание лака. Для протекания электрохимической реакции необходима соль, увеличивающая электропроводность воды. Нет сомнения в том, что металлическое железо может реагировать химически с нижним слоем окисной ржавчины и образовывать магнетит, но на дальнейшее преобразование сказывается то обстоятельство, что магнетит — электронный проводник, а раствор серноокислой закиси железа — ионный проводник. Это позволяет гидроксиды трехвалентного железа способствовать за счет катодной реакции переходу железа в раствор и превращению в магнетит до тех пор, пока вся ржавчина не перейдет в черный магнетит. Другие соли (хлориды и т. п.) могут, несомненно, реагировать таким же путем, объясняя тем самым тот факт (стр. 464), что ржавчина, содержащая следы хлоридов, стимулирует последующее ржавление, тогда как чистая ржавчина не обладает таким свойством. Этот механизм невозможен для цинка, чем и объясняется тот факт, что цинк в условиях полного или частичного погружения в солевые растворы корродирует с большей скоростью, чем железо, тогда как в атмосферных условиях с меньшей скоростью, чем железо, за исключением случаев, когда среда очень кислая (например в ж.-д. туннелях).

### ВЛАЖНАЯ АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

**Принцип критической влажности.** Важный принцип, установленный Верноном, гласит, что влажная коррозия становится существенной, когда относительная влажность атмосферы превышает некоторое критическое значение: вероятно, это такое значение влажности, выше которого некоторые гигроскопичные частицы, находящиеся на поверхности (или образовавшиеся во время коррозии), могут поглощать влагу из воздуха, в результате чего коррозия может продолжаться по тому же механизму, который имеет место в условиях полного погружения. Принцип критической влажности, примеры которого будут приведены ниже, рассматривается в литературе [7].

В отличие от потускнения, которое в большинстве случаев имеет место, если воздух загрязнен сероводородом, влажная коррозия в большой степени определяется присутствием в воздухе двуокиси или трехокиси серы. Большая часть серы, присутствующая в свежих продуктах сгорания угля, представляет собой двуокись серы, однако необходимо вспомнить, что сернистый газ (двуокись серы) образуется при сгорании пиритов, в результате которого образуется также окись железа, являющаяся катализатором для окисления двуокиси серы до трехокиси. В период «туманов» частицы угля из паровозных топков или из низких печных труб несут на себе большое количество серной кислоты и могут вызывать серьезные коррозионные разрушения металлов и вредно действовать на человека. Следует считать, что вопросу о серной кислоте уделено слишком мало внимания в отчетах специального комитета за 1953 и 1954 гг. Не вызывает сомнения, что в газовой фазе воздуха большая часть серы присутствует в виде двуокиси серы, что видно из данных Митхема [8] (см. также работы Гарлоу, Уиттингэма, Кейра и др. на стр. 428—430).

Термин «относительная влажность» требует объяснения. Воздух можно считать «насыщенным» при некоторой данной температуре, если он содержит ровно столько влаги, чтобы между поверхностью чистой воды при данной температуре и воздухом сохранялось равновесие (испарение и конденсация компенсируют друг друга), если парциальное давление паров воды в «нена-

сыщенном» воздухе равно  $x\%$  от их давления в насыщенном воздухе при той же температуре, то относительная влажность такого воздуха также равна  $x\%$  \*.

Критическое значение относительной влажности, выше которого скорость коррозии резко возрастает, часто равна примерно 70%, но при некоторых условиях может быть значительно ниже (стр. 457).

**Влияние летучих кислот и щелочей на влажную коррозию.** Влияние гигроскопических продуктов коррозии на последующую коррозию рассматривалось в ранних работах автора на металлах, подвергавшихся воздействию воздуха, содержащего пары кислот и щелочей в концентрациях, значительно превышающих те, которые могут встречаться даже в самых сильно загрязненных промышленных атмосферах. Это были сильно ужесточенные условия, однако ужесточение условий иногда полезно для выяснения фундаментальных принципов и выводы из этих ранних работ возможно могут быть полезными; детально с результатами этих исследований можно познакомиться в работе [9].

Металлы помещались в верхнюю часть сосуда типа эксикатора, тогда как жидкость помещалась в нижней части сосуда; в качестве жидкостей были взяты: концентрированная серная кислота (для холостого опыта); чистая вода; вода, насыщенная двуокисью углерода, сероводородом или двуокисью серы; концентрированная соляная кислота и концентрированный аммиак. Температура не поддерживалась на постоянном уровне, и ночью происходила конденсация.

Образцы (медь, цинк, свинец, олово, никель, алюминий, железо и сталь), которые выдерживались над концентрированной серной кислотой, оставались блестящими и не подвергались коррозии в течение месяца. Сталь (бритвенное лезвие) не корродировала при испытании над водой; свинец, цинк и медь иногда незначительно тускнели; олово, алюминий и  $\alpha$ -латунь оставались без изменения, тогда как железо покрывалось тонкой пленкой или коричневыми продуктами коррозии<sup>1</sup>.

Насыщенный раствор двуокиси углерода давал такой же эффект, как и вода, но иногда за более короткий срок. Мнение о том, что двуокись углерода является основной причиной повседневной атмосферной коррозии, ошибочно; эффект, который был приписан действию двуокиси углерода, в действительности получается за счет влияния других составляющих воздуха, в частности двуокиси серы или сероводорода. Вернон установил, что двуокись углерода в концентрациях, нормально встречающихся в воздухе, уменьшает скорость коррозии железа.

Образцы, помещенные над сероводородом, подвергались быстрым изменениям. Железо в течение двух недель покрывалось тонким рыхлым слоем темно-коричневой ржавчины. Медь начинала темнеть в течение нескольких минут и через полчаса на ней появлялись цвета побежалости; через день медь становилась серовой или голубовато-черной, но даже через две недели изменения были только поверхностными. На латуни радужные пленки появлялись только на отдельных участках, свинец быстро тускнел, а олово и алюминий оставались без изменений.

В атмосфере сернистого газа изменения поверхности происходили еще быстрее, железо и сталь становились темными в течение нескольких часов и почти черными через день. Через две недели на их поверхности обнаруживался коричневый или черный осадок толщиной около 0,1 мм с местными включениями желто-коричневого гидрата окиси железа, который был непрерывно влажным, несмотря на то, что образцы не были погружены в жидкость;

\* Вес водяных паров, выраженный в процентах от веса водяных паров в насыщенном воздухе, называется процентным насыщением.

<sup>1</sup> Кренелл недавно показал, что на железе, испытывавшемся над водой, после четырех месяцев испытания были отмечены только отдельные точки коррозии, в основном на торцах [10].

темный осадок давал реакцию на сульфат, что указывает на протекание реакции окисления серы из четырехвалентного соединения в шестивалентное. Осадок содержал как трех-, так и двухвалентные ионы железа, хотя последние преобладавали. Режущая кромка бритвенного лезвия полностью прородировала. На цинке медленно (в течение двух недель) образовывался влажный слой белых продуктов коррозии толщиной 0,2 мм, который содержал большое количество сульфата и некоторое количество сульфида. Никель быстро становился черным, и через 2 дня с него начинала течь каплями бледно-зеленая жидкость; после двух недель на образце образовался слой продуктов коррозии толщиной 0,5 мм, состоящий в основном из соединений, растворимых в горячей воде, с небольшим темным нерастворимым осадком; жидкость содержала сульфит и сульфат. Остальные металлы подвергались лишь незначительным поверхностным изменениям; медь тускнела и приобретала красновато-коричневый оттенок, тогда как латунь становилась на отдельных участках матово-желтой, серой и пурпурной; свинец медленно темнел; олово становилось желтовато-серым, тогда как алюминий оставался без изменений.

Над концентрированной соляной кислотой цинк становился очень влажным и быстро корродировал, листовые образцы были разъедены насквозь в течение двух недель, с поверхности образца стекала густая бесцветная жидкость. Это явление было, несомненно, связано с гигроскопичным характером хлористого цинка, возможно по этой же причине латунь также становилась мокрой, в то время как медь оставалась сухой и часто подвергалась лишь поверхностным изменениям, на поверхности образовывались красные, коричневые или черные слои, покрывавшие белый слой (возможно хлористой меди); на одном образце (на отдельных участках) образовался толстый зеленоватый слой продуктов коррозии.

Железные образцы приобрели беловато-серый цвет (покрылись как бы ином), но ржавчины на их поверхности не было обнаружено до тех пор, пока их не вынули и не подвергли воздействию обычного влажного воздуха (не содержащего соляной кислоты). После этого иглообразное вещество (по-видимому, хлористое железо) быстро адсорбировало воду и кислород, образуя объемистую ржавчину.

Свинец быстро покрывался цветами побежалости и в конечном итоге становился темно-серым, олово становилось серым, но оставалось сухим. Поведение алюминия было неодинаковым на разных образцах, однако на большинстве образцов в отдельных точках начинали расти продукты коррозии в виде бугорков; на одном образце из алюминиевой проволоки диаметром в 1 мм за 8 дней образовался бугорок из продуктов коррозии высотой в 1 см, образование этих бугорков, по-видимому, происходит на слабых участках защитной пленки.

Результаты, получающиеся при испытании над аммиаком, резко отличались от результатов, полученных над кислотами. Железо не подвергалось изменениям (лезвие бритвы оставалось блестящим), тогда как медь быстро темнела и покрывалась фиолетово-синей жидкостью, которая показывала реакцию на нитрит и, возможно, содержала амины  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$ .

Латунь покрывалась такой же жидкостью фиолетового цвета и становилась хрупкой, ломаясь от руки после двух недель испытаний, тогда как медь не приобретала хрупкости. Никель вел себя по-разному: некоторые образцы оставались почти без изменений, другие темнели и иногда покрывались фиолетово-синей жидкостью, в которой была обнаружена медь, часто встречающаяся в то время в никеле примесь.

Основной вывод из всех этих опытов заключается в том, что во всех случаях, в которых образцы становились влажными или мокрыми, наблюдалось быстрое разрушение. Можно задать вопрос, какова же причина, вызывающая абсорбцию паров воды из атмосферы, которая во многих случаях была

далеко не насыщенной. В случае цинка над соляной кислотой гигроскопичным продуктом являлся, без сомнения, хлористый цинк, однако, когда металлы становятся влажными или даже мокрыми (как например, никель) над раствором, содержащим двуокись серы, необходимо постулировать каталитическое окисление двуокиси серы до трехокиси, что подтверждается присутствием в продуктах коррозии сульфатов. Медь, помещенная над аммиаком, вызывала аналогичное каталитическое окисление аммиака до нитрита.

Полученные результаты показали, также, что на олове и алюминии создаются защитные пленки, хотя они могут в хлористом водороде разрушаться на некоторых участках.

Механизм разрушения окисных пленок в парах хлористого водорода изучался в лаборатории Файткнехта в Берне. Испытуемые образцы подвешивались над соляной кислотой в цилиндре таким образом, чтобы пары постепенно диффундировали вверх, при таком способе можно разделить между собой последовательные стадии разрушения. Продукты коррозии определялись рентгеновским методом, а морфологические изменения исследовались электронным микроскопом. На железе и никеле окисная пленка разрушается на изолированных точках, тогда как на цинке и кадмии вся пленка претерпевает изменения, образуя гладкий слой, состоящий из основных солей. На меди обычная пленка закиси меди утолщается и частично преобразуется в хлористую медь; и только значительно позже на некоторых изолированных участках возникает интенсивная коррозия, приводящая к образованию  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Файткнехт рассматривает механизм разрушения пленки как электрохимический процесс, в котором участки, покрытые окисной пленкой, работают катодом, а маленькие участки металла в повреждениях пленки — анодами; реакция между ионами  $\text{OH}^-$  (образовавшимися при катодном восстановлении кислорода) и ионами металла (образовавшимися в результате анодной реакции) приводит к образованию гидроокиси или основного хлорида. Коррозия железа, скорость которой зависит от количества хлористого водорода и паров воды, изучалась особенно детально [11].

**Затуманивание никеля.** Только что описанные опыты, проведенные в ужесточенных условиях, могут оказаться полезными при изучении поведения металлов в условиях воздействия на них значительно меньших количеств газовых примесей, обычно встречающихся в атмосфере. До момента, когда хромовое покрытие нашло широкое применение, обычно в качестве защитного покрытия для стали применялся никель. Хотя он часто оказывался эффективным, однако сам по себе никель становился тусклым и покрывался желтоватой пленкой, портящей внешний вид изделия. В некоторых случаях это приводило его в полную негодность. Эти изменения, называемые «затуманивание», рассматриваются в специальном исследовании, проведенном Верноном [12].

Вернон выставлял образцы никеля на воздухе, содержащем двуокись серы и влагу. Когда относительная влажность воздуха была ниже 70%, металл оставался блестящим, но выше этого значения наблюдались коррозионные изменения поверхности, которые происходили в две ступени. Вскоре после начала испытания на поверхности образовывался налет, который легко удалялся протиркой куском материи; начальный блеск после этого восстанавливался. Однако позже для удаления этого налета требовалось больше усилий и, наконец, возникала такая пленка, которую можно было удалить только механически. В первых стадиях налет состоял из свободной серной кислоты и сульфата никеля, тогда как в последних стадиях образовывался плотный основной сульфат никеля. Следовательно, и в этом случае имеет место каталитическое окисление серы с четырех- до шестивалентного состояния. Вернон нашел, что если образец подвергался воздействию света, то коррозионные процессы происходили примерно в 2 раза быстрее, чем в темноте — существенная разница!



Несмотря на то, что пары воды в воздухе необходимы для протекания процесса затуманивания, этот процесс не имеет места в открытой атмосфере, где, несомненно, дождь смывает серную кислоту и сульфаты никеля по мере их образования. Затуманивание обычно встречается в помещении и, по-видимому, возникает значительно быстрее в городских условиях, где в воздухе присутствует двуокись серы.

Сплавление никеля с медью, как показал Вернон, не дает преимуществ, но сплавление с хромом значительно улучшает положение. В современной практике, однако, для защиты никеля от потускнения на него наносится тонкий слой хрома. В повседневной жизни поэтому сталь покрывается слоем никеля для защиты ее от коррозии и поверхность никеля — тонким слоем хрома для защиты его от потускнения.

Некоторую аналогию с затуманиванием никеля можно найти в процессе потери отражательной способности оловом или Британским сплавом, подвергающимся действию городской атмосферы внутри помещения, так как в этом случае в первых стадиях процесса также достаточно промывки водой для восстановления блеска, а в более поздней стадии промывка должна производиться с мылом [13].

**Воздействие на медь воздуха, содержащего двуокись серы и влагу.** Другой пример влияния критической влажности около 70% рассматривается в исследованиях Вернона по меди [14].

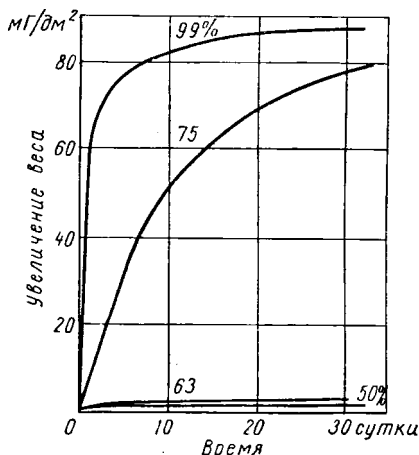
Образцы, выставленные в атмосферу, содержащую 10% двуокиси серы, незначительно увеличили свой вес после 30 дней в том случае, когда относительная влажность воздуха была 50 и 63%, но значительно увеличили вес при относительной влажности 75%; в этом случае привес был даже больше, чем при 99% относительной влажности (фиг. 90).

Была установлена причина внезапного увеличения скорости коррозии примерно при 70% относительной влажности. Гигроскопичность продуктов коррозии после длительной сушки изучалась при различных значениях влажности; было установлено, что она резко возрастает между 50 и 75%. Было также установлено, что продукты коррозии чистой меди, отличающейся высокой электропроводностью, обладают большей гигроскопичностью, чем продукты коррозии мышьяковистой меди. Это объясняет, почему мышьяковистая медь у Вернона оказалась более коррозионно-стойкой, чем чистая медь, не содержащая мышьяка.

Большая коррозионная стойкость мышьяковистой меди была отмечена как в лабораториях, так и в естественных условиях (см. также стр. 474). Было отмечено, что состояние поверхности также имеет существенное значение.

Опыты, проведенные в атмосфере, содержащей 1% двуокиси серы при 99% относительной влажности, показали, что скорость коррозии опескоструенных образцов была значительно большей, чем образцов, подготовленных зачисткой мелким наждаком; Вернон считает, что это объясняется наличием на опескоструенной поверхности большого количества каталитически активных центров — это предположение вполне разумно.

Представляет интерес работа Вернона по исследованию влияния различной концентрации двуокиси серы при постоянной относительной влажности



Фиг. 90. Коррозия меди в атмосфере с различной относительной влажностью в % при содержании 10% двуокиси серы в воздухе (Вернон).

99% (фиг. 91); произведенный им анализ продуктов коррозии показал, что в точке наименьшей скорости коррозии, обозначенной на рисунке буквой *N*, продукты коррозии почти соответствуют  $\text{CuSO}_4$ , тогда как влево от этой точки в них содержится избыток  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , а вправо — избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Это может вызвать удивление, однако если считать, что каталитическое образование сульфата из двуокиси серы заключается в соединении одной молекулы  $\text{SO}_2$  с двумя атомами кислорода, адсорбированными поверхностью меди, то возникновение пленки сернокислой меди (несомненно, содержащей кристаллизационную воду) становится вполне возможной, причем эта пленка будет воспроизводить кристаллическую структуру меди. Это подобие кристаллической структуры способствует улучшению защитных свойств пленки.

Объяснение механизма образования пленки автор считает предположительным и не лишенным некоторой слабости, однако другого объяснения автор не может еще дать.

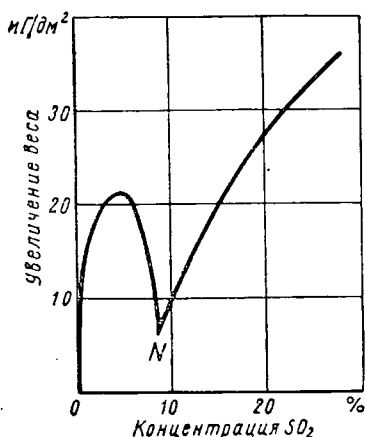
**«Болезнь» бронзы.** Большинство старых бронз, сохранившихся в наших музеях, покрыты зеленой патиной из основных солей, которая, как это обычно считают, придает бронзе красоту. Считается, что эта патина обладает исключительно высокими защитными свойствами, так как имеются сведения, что она защищала некоторые изделия от коррозии примерно в течение 2000 лет (часть этого времени изделия могли быть засыпаны песком в пустыне или находиться на воздухе). Однако неоспоримыми является тот факт, что в музеях иногда возникают вспышки «бронзовой болезни», во время которых быстро развивается местная коррозия, кото-

рая часто приводит к перфорации изделий в течение нескольких лет, а иногда и нескольких недель. Это происходит, если изделие подвергается действию паров кислоты, которые могут образовывать с медью растворимые соединения.

Серьезная вспышка «бронзовой болезни» возникла в Кембриджском музее вскоре после войны 1939—1945 гг. на ценных экспонатах, которые с целью их сохранения от «действий врага» вывозились из музея в специально выбранные места.

В конце войны все эти ценности были привезены обратно и установлены на свои места; вскоре началось коррозионное разрушение. По видимому, это разрушение началось в результате воздействия уксусной кислоты, адсорбированной из деревянной тары, в которой они были упакованы.

В поисках объяснения указанного явления следует обратиться к рассмотрению технологии изготовления свинцовых белил (основного карбоната свинца). Уже давно было известно, что воздействие двуокиси углерода (во влажном воздухе) на металлический свинец вызывает образование лишь очень тонкого поверхностного слоя из основного карбоната свинца, который защищает нижележащий металл. Если же свинец подвергается воздействию влажного воздуха, содержащего пары уксусной кислоты и одновременно двуокиси углерода, на поверхности свинца образуются сравнительно растворимые уксуснокислые или основные уксуснокислые соли свинца, которые в результате вторичного процесса переходят в основную углекислую соль.



Фиг. 91. Коррозия меди в атмосфере 99%-ной относительной влажности при различных концентрациях  $\text{SO}_2$ .

Такая пленка не обладает защитными свойствами; с течением времени свинец превращается в белый продукт.<sup>1</sup>

Теперь приведенные выше факты можно использовать для объяснения «бронзовой болезни». По-видимому, уксусная кислота проникает через случайные трещины в патине (в рассматриваемом случае основные хлористые соли меди) и реагирует с медью, образуя растворимую уксуснокислую медь, которая, в свою очередь, превращается в основные карбонаты или основные сульфаты под воздействием кислотных примесей в атмосфере. Освобождающаяся при этом уксусная кислота снова реагирует с бронзой, производя ее дальнейшее разрушение. Ясно, что если такая реакция началась, то анионы уксусной кислоты находятся на дне быстро развивающейся язвы и для прекращения этого процесса их необходимо удалить наложением определенной разности потенциалов; производилась местная катодная обработка каждой коррозионной язвы; электролит удерживался на цинковом аноде, вырезанном в виде «пера», которое можно было помещать в каждую коррозионную язву. Каждая язва катодно обрабатывалась сначала в соляной кислоте, затем в фосфорной кислоте, и, наконец, в растворе углекислого натрия. Преимущество катодной обработки заключается в том, что основная часть поверхности не смачивается и патина не подвергается изменениям; таким образом, внешний вид изделия остается без изменений по сравнению с начальным до возникновения «бронзовой болезни», за исключением тех случаев, когда коррозионное изъязвление поверхности оказалось уже очень глубоким до проведения обработки (большинство существующих методов обработки корродирующих бронзовых изделий вызывает изменение цвета всего изделия).

Настоящий метод был разработан автором для данного конкретного случая. Возможно, что он окажется непригодным для обработки бронз других составов. При помощи указанного метода было успешно обработано около 500 изделий в основном из Кипра, Греции и Египта. Только в одном случае при обработке бронзового изделия романского происхождения результаты получились отрицательные [16].

«Бронзовая болезнь» не возобновлялась в течение шести лет после проведения обработки.

**Влияние продуктов испарений из дерева и органических веществ.** Только что описанный пример вредного влияния испарений органических веществ из деревянной тары на металлы не является единственным. Иногда утверждают, что только определенные породы дерева или дерево, неправильно высушенное, могут вызывать коррозию металлов, но это неправильно; даже береза, которая в обычных условиях не дает кислой реакции и наиболее безопасна по сравнению с многими другими породами дерева, выделяет уксусную кислоту при высокой влажности и повышенной температуре.

Кислотные пары, выделяющиеся из дерева (и из некоторых клеев и пластмасс), естественно, представляют большую опасность для металлов, помещенных в замкнутое пространство. Наиболее подвержены действию этих паров: сталь, свинец, кадмий, цинк и, возможно, магний. Полезная таблица, в которой приведены данные о коррозии различных металлов при воздействии уксусной, муравьиной кислот, а также фенола и формальдегида, опубликована в [17].

<sup>1</sup> Этот случай до некоторой степени аналогичен процессу получения хромата свинца при помощи анодной обработки свинца в растворе, содержащем хромовокислый натрий и избыток хлората натрия (стр. 225), но здесь пигмент осаждается на некотором расстоянии от металла, тогда как при получении свинцовых белил пигмент образуется на металле.

Можно найти также аналогию с процессом образования основной углекислой меди, описанным в работе Вернона [15]. На меди, подвергавшейся воздействию воздуха, содержащего двуокись углерода, основные соли не образовывались, но быстро возникали при наличии паров уксусной кислоты.

**Влияние пыли на процесс ржавления.** В классической работе Вернона рассматривается роль пыли в процессе коррозии железа внутри помещения. Известно, что пыль, оседающая на сталь, способствует коррозии, верхняя поверхность стальных изделий покрывается пятнами ржавчины быстрее, чем нижняя сторона, на которой вообще пыль не оседает<sup>1</sup>. Вернон выявил тесную связь между действием различных твердых частиц, загрязненности воздуха и влажности воздуха. Он классифицировал твердые частицы следующим образом:

1. Безвредные, не вызывающие коррозии (в своих опытах он использовал кремнезем).

2. Коррозионно-активные (вызывающие ржавление при своем оседании на поверхности), главным образом сернистый алюминий.

3. Косвенно коррозионно-активные углеродистые частицы, которые адсорбируют кислые сернистые газы из воздуха, могут значительно стимулировать коррозию в ненасыщенной атмосфере.

Вернон нашел, что чистые образцы железа, экранированные от действия взвешенных частиц муслином, не корродировали в атмосфере, в которой такие же образцы, но не защищенные муслином, быстро покрывались ржавчиной. Образец, вынутый из муслинового чехла после 11 мес. испытания и выставленный в атмосферу без защиты, оставался блестящим еще несколько недель, тогда как свежезачищенные образцы быстро корродировали. По прошествии нескольких недель на образце, испытывавшемся с муслиновым экраном, появлялись отдельные точки ржавчины, свидетельствующие о разрушении защитной пленки и начале коррозии; но общее количество ржавчины длительное время оставалось весьма различным на образцах, испытывавшихся с муслиновым экраном и свежезачищенных образцах.

Совершенно очевидно, что в течение 11 мес. образующаяся защитная пленка на образцах, экранированных муслином, стала более совершенной.

В более поздних работах Вернон показал, что увеличение веса образцов в результате роста невидимой пленки происходит длительное время с постепенно уменьшающейся скоростью. Возможно, что пленка местами иногда разрушалась, однако в присутствии пыли и жидкой влаги такая пленка залечивалась, образуя новые слои невидимых окислов, которые предотвращали образование коррозионных очагов. Однако, если частица сернистого или хлористого аммония случайно осядет на место, где пленка растрескалась, ржавление будет продолжаться, так как образовавшаяся ржавчина может абсорбировать воду даже из ненасыщенного воздуха и коррозия будет распространяться на всю поверхность, как уже было указано выше.

Способность ржавчины абсорбировать влагу и создавать условия для влажной коррозии даже тогда, когда внешне ржавчина кажется сухой, имеет большое значение.

Вернон провел опыты, в которых железо было помещено в атмосферу, содержащую 0,01 % двуокиси серы, как в присутствии, так и в отсутствии загрязняющих твердых частиц на металлической поверхности. При этом влажность воздуха постепенно повышалась, начиная от 0%. До тех пор пока влажность была низкой, металл оставался блестящим, но затем скорость коррозии скачком возрастала примерно при 60%-ной относительной влажности, второй резкий скачок скорости коррозии наблюдался примерно при 80%; можно предположить, что в этой точке вода в капиллярах геля ржавчины становится достаточно «свободной» для того, чтобы вызвать дальнейшую коррозию — предположение, развиваемое Паттерсоном и Гебом; ниж-

<sup>1</sup> Впервые автор встретился с явлениями коррозии в лаборатории проф. Боя, в которой он работал в детстве. Профессор показал автору инструмент и объяснил, что «инструмент корродирует не от влажности, а от пыли». Иногда считают, что термическая обработка инструмента увеличивает их склонность к коррозии, однако, согласно работам Бинаги, справедливо обратное [18].

ний предел критической влажности можно рассматривать как условия, при которых ржавчина абсорбировала количество воды, достаточное для начала коррозии в присутствии двуокиси серы. Более подробно указанные вопросы можно изучить по литературе [19].

Коррозионно-активные составляющие пыли, по-видимому, приводят к образованию электролита (регенерируемого при возникновении ржавчины<sup>1</sup>), а также создают гигроскопичные частицы, которые могут абсорбировать воду из ненасыщенного воздуха. Они также могут оказывать другое действие. На нержавеющей стали частицы пыли могут частично экранировать поверхность от кислорода, так что защитная пленка не может залечиваться (мнение, высказанное Ширлеем во время обсуждения одной из работ Вернона [20]).

**Распространение коррозии по поверхности.** Петтерсон изучал коррозию стали над водой и нашел, что в начале скорость коррозии растет со временем, затем падает во времени и, наконец, начинает протекать с более или менее постоянной скоростью. Если коррозия начинается на отдельных точках и затем распространяется, предположим, концентрически, скорость коррозии будет иметь тенденцию к возрастанию, так как площадь круга становится больше, поскольку длина периметров растет, если круги начинают пересекаться, длина уменьшается, чем и объясняется то, что за периодом большой скорости возрастания коррозии идет период уменьшения скорости коррозии. После того как вся поверхность покрывается ржавчиной, единственной причиной изменения скорости коррозии может быть утолщение слоя ржавчины; поскольку ржавчина не обладает заметными защитными свойствами, скорость коррозии становилась более или менее постоянной. (В открытой атмосфере скорость коррозии часто имеет тенденцию уменьшаться со временем, как показано в работах Хадсона, хотя и в этом случае в конечном итоге устанавливается относительно постоянная скорость коррозии).

В опытах Паттерсона на образцах из мягкой стали пятна ржавчины имели неправильную форму, что ранее было уже отмечено Верноном, тогда как на чистом железе растущие пятна ржавчины были почти строго концентрической формы. Канак изучил оптическим методом концентрический рост ржавчины и установил математическую зависимость между площадью, открытой ржавчиной, и временем (стр. 892) (см. также литературу [21]).

**Влажная пленка на металлической поверхности.** Для того чтобы понять процесс распространения коррозии, необходимо изучить условия, создающиеся на поверхности металла, помещенного в ненасыщенную водяными парами атмосферу. Боуден и Тросселл исследовали этот вопрос при помощи: а) микрогравиметрического метода; б) оптического метода, основанного на поляризованном свете, — метод, сходный с тем, который применяли Тронстад и Уинтерботтом для определения толщины окисной пленки (стр. 720, 721).

При помощи обоих методов удалось прийти к одному и тому же выводу, а именно: даже при 90% относительной влажности толщина пленки воды не больше двух молекулярных слоев, а при 60% относительной влажности она равна лишь одному молекулярному слою.

Этот вывод был получен в результате исследований, проведенных как на золоте, которое, возможно, было свободно от окисных пленок, так и на алюминии, на поверхности которого, несомненно, была окисная пленка; такие же

<sup>1</sup> Когда хлористый натрий действует на железо, продукты анодной и катодной реакций (хлористое железо и едкий натр) реагируют между собой в присутствии кислорода, в результате чего образуется ржавчина, а хлористый натрий теоретически полностью регенерируется. Когда частица угля, абсорбировавшая двуокись серы, оседает на железо, серная кислота, образовавшаяся в результате каталитического окисления, действует на железо, давая сернистую закись железа, которая окисляется кислородом воздуха до окисного состояния; последующий механизм не требует расхода  $\text{SO}_4^{2-}$ .

опыты были проведены на платине, серебре, сернистом цинке (ZnS); вопреки общему мнению, количество водяных паров, адсорбирующихся чистой поверхностью, не больше количества паров органических веществ, адсорбирующихся на той же поверхности.

Однако небольшое загрязнение поверхности гигроскопичными частицами может полностью изменить положение;  $10^{-7}$  г/см<sup>2</sup> гидроокиси калия, находясь на поверхности металла, адсорбируют пять молекулярных слоев воды из атмосферы с 50%-ной относительной влажностью, до установления равновесия, если же относительная влажность будет равна 90%, то на поверхности адсорбируется 25 молекулярных слоев воды. Этим, по-видимому, объясняются завышенные данные по адсорбции паров воды, опубликованные ранее; приведенные результаты также хорошо объясняют, почему осаждение очень мелких гигроскопичных частиц на поверхности железа может вызвать коррозию [22].



Фиг. 92. Нитевидная коррозия (схематически).

**Нитевидная коррозия.** Было замечено, что коррозия на стали не всегда развивается концентрическими кругами. Иногда она распространяется в разных направлениях по нитевидным путям, форма которых схематически приведена на фиг. 92. Нитевидное разрушение впервые было замечено на стали с лакокрасочными покрытиями, где было отмечено ее распространение под пленкой лака; это явление наблюдалось на табач-

ной станиолевой упаковке, и было высказано предположение, что кислые табачные пары ответственны за нитевидную коррозию. Позднее этот вид коррозии был отмечен и на голой стали и на многих других металлах; нитевидные разрушения на голой стали обычно короче, чем на стали под лакокрасочным покрытием, но по своему характеру они сходны между собой.

Часто нитевидные разрушения до определенного расстояния от центра идут по прямой и затем поворачиваются резко в сторону. Если головная часть нитевидного разрушения подходит близко к ранее образованному следу или встречается со следом, идущим из другого центра, направление растущего нитевидного разрушения изменяется либо резко под углом, либо дальнейшее развитие разрушения продолжается параллельно старому следу, не соприкасаясь с ним; почти никогда нитевидные разрушения не пересекаются между собой<sup>1</sup>.

Нитевидная коррозия изучалась многими исследователями [25].

Исследования показали, что поверхность в отдельных точках должна быть загрязнена солями. Этот метод, впервые предложенный Верноном, успешно был использован в дальнейшем Престоном и Саньялом. Выбранная соль предварительно истиралась в порошок, высушивалась, просеивалась через муслин и затем изготавливалась взвесь соли в четыреххлористом углеороде, образец погружался в суспензию на несколько секунд и затем вынимался, после чего на поверхности оставались местами частицы соли. Затем образец подвергался действию атмосферы с заданной относительной влажностью. При низких относительных влажностях изменений не наблюдалось; коррозия начиналась только при относительной влажности выше некоторого критического значения, равного для хлористого натрия 58%. Разрушение

<sup>1</sup> Исключение составляют лишь нитевидные разрушения на лезвиях безопасной бритвы, где пути этих разрушений пересекаются [23]. Гейгер [24] описывает случаи, где наблюдающиеся пересечения двух нитей при более внимательном осмотре оказывались лишь очень близко расположенными друг от друга.

сопровождается увеличением веса. В опытах с хлористым натрием скорость коррозии увеличивается с ростом влажности, причем при относительной влажности 97% увеличение веса примерно в 2 раза больше, чем при влажности 94% (в обоих случаях она, однако, падает со временем). В отличие от хлористого натрия, хлористый аммоний дает максимальный эффект при влажности около 70%, а при влажности 97% эффект заметно ниже.

Некоторые очень гигроскопичные соли, как например хлористый литий, хлористый кальций и хлористый магний, вызывают коррозию при относительной влажности значительно ниже 50%, это необходимо иметь в виду, если стальные изделия подлежат хранению в условиях, где атмосфера может содержать следы этих солей; Престон и Саньял указывают, что при разработке защитных мероприятий для хранения изделий необходимо производить анализ воздуха на загрязнения.

При наличии хлористого натрия на поверхности стали при относительной влажности 99% вокруг каждой частицы хлористого натрия быстро возникает общая коррозия, а нитевидная коррозия возникает на пятый день; в отличие от хлористого натрия сернокислый кальций вызывал образование нитевидной коррозии через 12 час. В этих опытах ширина нитевидных разрушений колебалась в широких пределах даже на одном и том же образце, но каждая нить в отдельности имела примерно одинаковую ширину по всей длине<sup>1</sup>.

Нитевидное коррозионное разрушение имеет в среднем глубину 5,0—7,5  $\mu$  и иногда отдельные более глубокие язвы. Нитевидная коррозия на стали имеет синюю головную часть, где происходит активный коррозионный процесс с образованием закисных солей железа. Основная часть — красная, где коррозионный процесс прекратился и закисные соединения окислились до окисных. В некоторых нитях наблюдаются яркие цвета побежалости. Скорость роста нитей бывает различной; Харгривс указывает на величину 0,03—0,08 мм в день и считает ее наиболее типичной, хотя в холодную погоду рост нити может временно прекратиться.

Механизм нитевидной коррозии, согласно мнению Престона и Саньяла, заключается в том, что частицы соли абсорбируют воду и на небольшой поверхности, покрытой насыщенным раствором, анодные и катодные участки возникают в непосредственной близости друг от друга, так же как это имеет место при коррозии под каплями (стр. 113). В связи с этим продукты анодной и катодной реакции реагируют между собой с образованием гидроокиси закисного железа и регенерацией соли; гидроокись закисного железа абсорбирует кислород и на поверхности раствора образуется мембрана из гидратированной окиси железа.

Теперь коррозионный процесс продолжается внутри капли под оболочкой окиси железа, и, следовательно, должен распространяться по поверхности (можно предположить, что в этом случае может иметь место выделение водорода на катодных участках), в результате чего рано или поздно оболочка из окиси железа разорвется в слабом месте, вытекающая жидкость образует «головную часть» или место развития коррозии; в результате протекания процесса коррозии на этом участке снова образуется мембрана и затем при увеличении внутреннего давления эта мембрана снова прорывается.

Все стадии процесса (вытекание жидкости, коррозия, образование мембраны) повторяются бесчисленное количество раз и в результате образуется непрерывная нить<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В одном источнике описывается случай, в котором самая широкая нить была в 400 раз шире самой узкой.

<sup>2</sup> Е. Л. Эванс считает уместным заявить, что большинство мнений о механизме роста нитевидных разрушений слишком специфичны, включая первоначальное мнение о том, что лак играет существенную роль в возникновении этого вида коррозии, однако сейчас уже известно, что нитевидная коррозия возникает на поверхностях, не покрытых лаком и другими органическими веществами. Он указывает, что механизм нитевидной коррозии должен быть действительно не только для железа, но и для алюминия, магния и цинка.

Нити обычно растут по прямой линии, но затем внезапно изменяют свое направление, встречая какое-то препятствие; они распространяются более или менее равномерно, если поверхность предварительно была отполирована.

Для объяснения причины прямолинейного роста нитей и внезапного изменения направления было предложено большое количество объяснений, однако наиболее вероятным из них можно считать описываемое ниже. Часть катодной реакции происходит снаружи мембраны на поверхности вокруг «головной части», так как в присутствии соли невидимый слой жидкости является достаточно толстым для того, чтобы через него мог протекать коррозионный ток, а хорошая подача кислорода создает необходимые условия для катодного процесса; соответствующий анодный процесс будет происходить на поверхности под мембраной. Это означает, что щелочь присутствует на металле вокруг «головной части», но ясно, что ее будет больше на боковых поверхностях, а не спереди, так как на боковых поверхностях она будет аккумулироваться в течение более длительного времени. В этом случае, если в мембране на боковой поверхности возникает небольшой дефект, то в результате взаимодействия щелочи с солями железа этот дефект может «залечиться», на головной части это менее вероятно, поскольку там щелочи значительно меньше. Отсюда следует, что раз начавшийся процесс развития нити будет продолжаться в одном и том же направлении. Можно также понять, почему при приближении головной части к нити, образованной из другого центра, изменяется направление дальнейшего развития нити; количество щелочи, образовавшейся на катодных участках в предыдущих периодах, оказывается достаточным для залечивания дефектов в мембране (оболочке).

Если вся влажная пленка имеет кислую реакцию, то при протекании процесса коррозии, строго говоря, нельзя ожидать образования щелочной зоны; более вероятным будет образование зоны с пониженной кислотностью, которая не столь благоприятна для развития нитевидной коррозии.

Хотя в лабораторных условиях удобно наносить на поверхность металла частицы солей и этим вызывать нитевидную коррозию, однако в естественных условиях часто наблюдается, что центрами нитевидной коррозии являются включения в металле. Харгравис описывает случай, когда на образце из полированной стали большое число нитей развивалось из точек включения шлака, образец был переполитрован, промыт спиртом для удаления сполитрованных включений, высушен и снова поставлен в те же условия; после повторной полировки возникло лишь очень немного новых нитевидных разрушений.

В условиях эксплуатации нитевидная коррозия представляет наибольшую опасность, когда она возникает под слоем лака или эмали. Она наблюдалась на внутренних поверхностях автомобилей под черным лаком, в местах, где покрытие было тонким. Нитевидная коррозия также наблюдалась на никелированных и хромированных поверхностях и на стали.

Опыты, проведенные Престоном и Саньялем, показали, что нитевидную коррозию с длинными нитями, которая часто наблюдается в условиях эксплуатации, нельзя воспроизвести в лабораторных условиях при 100% относительной влажности; при этом около частиц соли получалась лишь обычная сильная коррозия. Необходимо было уменьшить относительную влажность воздуха и одновременно облегчить поступление паров воды к стали. При воздействии воздуха с 80% относительной влажностью нити начинали расти через семь дней. В другом опыте, когда под пленкой лака присутствовал хлористый натрий, на поверхность лака наносились капли воды на 20 сек., после чего капли удалялись; последующее испытание при относительной влажности 88% вызывало нитевидную коррозию. Если капли жидкости не удалялись, нитевидной коррозии не наблюдалось.



**Коррозия в помещениях, вызываемая газовым отоплением.** Одно время считали, что разрушительное действие атмосферной коррозии можно в значительной степени уменьшить, если весь уголь, который сейчас сжигается непосредственно в печах жилых домов, использовать для получения газа и затем сжигать этот газ в жилых домах. В данной книге не место обсуждать вопрос о том, насколько уголь, применяемый в жилых домах, пригоден для газификации; следует в основном отметить, что широкое использование газа для отопительных целей может значительно уменьшить коррозионные разрушения металлов, эксплуатирующихся на улице, однако в некоторых условиях может вызвать увеличение коррозии в помещении, благодаря наличию в газе сернистых соединений, как например сероуглерод, тиофен или другие органические соединения серы. В технических условиях на бытовой газ оговаривается лишь отсутствие серы в виде сероводорода; что обозначает, по-видимому, снижение его концентрации до  $1 \cdot 10^{-4}\%$  <sup>1</sup>. Содержание сероуглерода и тиофена не оговаривается, и, следовательно, сера в этих соединениях остается в газе. Если угольный газ сжигается в комнате, в которой нет дымохода, окислы серы, которые получаются из сероуглерода и тиофена в сочетании с большим количеством водяных паров, получающихся при сжигании газа, могут вызывать серьезные разрушения металлических предметов, находящихся в комнате, и особенно разрушение стальных оконных переплетов <sup>2</sup>.

Применение газового отопления в церквях вызвало большие разрушения, особенно на органах. Некоторые специалисты по монтажу органов в настоящее время отказываются устанавливать новые или ремонтировать имеющиеся органы до тех пор, пока газовое отопление не будет заменено какой-либо другой системой. Опыты показали, что при закрытых дверях и окнах загрязнение воздуха за счет сжигания газа может увеличиваться до концентрации, примерно равной концентрации загрязнений в лондонском тумане [29].

Даже если газ был полностью очищен от серы, влага, конденсирующаяся на поверхности незащищенных металлических изделий, будет вызывать коррозию, а в том случае, если конденсат становится кислым, повреждение металла становится более значительным; исключение составляет лишь свинец. Если в помещении имеется хороший дымоход, то неприятности почти полностью устраняются, за исключением комнат, находящихся близко к крыше, в которые продукты сгорания могут попадать через окна при определенном направлении ветра.

Большое число работ было посвящено вопросу коррозии газовой аппаратуры продуктами сжигания газа; рассмотрение вопроса коррозии других металлических изделий и особенно коррозии стальных оконных переплетов и буфетов не получило должного внимания ни у специалистов по газу, ни у архитекторов, которые могли бы устранить коррозионные неприятности при помощи рационального конструирования. Некоторые полезные работы, а также другую информацию можно получить в литературе [30].

**Коррозия электрического оборудования и научных приборов.** Эффективность электрического прибора, недостаточно хорошо защищенного от коррозии, может изменяться за счет коррозии несколькими путями. Коррозия проволочных витков счетчика будет проводить к уменьшению поперечного сечения проволоки и соответственно увеличению электрического сопротивления. В результате отсчеты будут неточными. Даже еще более катастрофическое действие могут оказывать продукты коррозии на контакты, поскольку при малой наложенной разности потенциалов переходное сопротивление может оказаться настолько большим, что протекание тока прекратится.

<sup>1</sup> Методы определения описаны Принсом [25]. О механизме удаления сероводорода см. в работе [27].

<sup>2</sup> Большая часть серы сжигается до двуокиси серы, однако в газовых печах образуется также некоторое количество трехокиси серы [28].

Тонкая пленка продуктов коррозии, содержащая сернистые соединения, обладает некоторой электропроводностью и поэтому в некоторых случаях на некоторых типах контактов она не вызывает осложнений. Видимая пленка из основных сульфатов, образовавшаяся при влажной коррозии, может вызвать большие осложнения, если она остается на поверхности, поскольку основные сульфаты могут быть электрическими изоляторами, однако при скользящих контактах возможно, что эти достаточно мягкие слои будут стираться.

Необходимо помнить, что иногда образование тонкой окисной пленки на контактном металле желательно для предохранения от сваривания между собой металлов контактов. Для слаботочных систем при токах, измеряемых миллиамперами, и при разности потенциалов, достигающей 250 в, окисная пленка должна быть достаточно толстой, чтобы предотвратить процесс сварки, но не столь толстой, чтобы вызвать значительное повышение переходного сопротивления. Хонт сообщает по этому вопросу полезные сведения. На палладии и его сплавах окисная пленка создается при нагреве свыше  $400^{\circ}\text{C}$ , но разрушается при температуре около  $800^{\circ}\text{C}$ ; на рутении окисная пленка создается при температуре около  $600^{\circ}\text{C}$  и разрушается при  $1000^{\circ}\text{C}$ ; на платине и иридии пленки окислов не образуются вплоть до температуры их плавления. Некоторые палладиевые сплавы имеют специфическое свойство предотвращать переход металла одного контакта на другой. Часто желательно, чтобы металл контакта обладал высокой твердостью, так как при попадании на его поверхность пыли или грязи поверхность контакта становится несовершенной, контакты платинового сплава с 10—20% иридия, 4% рутения или 8% никеля широко применяются благодаря их твердости [31].

На поверхности платиновых контактов часто обнаруживаются черные налеты. Они образуются, если на поверхности адсорбируется бензол или другие углеводороды; в вольтовой дуге водород сгорает, а углерод остается. Этот налет создает сопротивление, которое весьма нежелательно для слаботочных контактов, налеты не образуются на металлах, на которых имеется окисная пленка, так как бензол на таких поверхностях адсорбируется непрочно. Для сильных токов образование таких углеродистых налетов может быть даже полезным, поскольку дуга, которая на чистой платине всегда возникает на одном и том же месте, в присутствии налета становится более широкой [32]. Вопрос коррозии электрических контактов слишком широк для того, чтобы его можно было обсудить на страницах этой книги; интересующиеся этим вопросом отсылаются к литературе [33].

Существуют еще другие источники коррозионных разрушений приборов. Литые фенольные смолы могут выделять аммиак, который может вызывать коррозию латуни, никеля и серебра; остатки флюса и недопустимые металлические контакты (стр. 201) могут также вызывать усиленное разрушение [34] (см. также на стр. 453 дискуссию «Влияние паров, выделяющихся из дерева и органических материалов»).

В 1955 г. состоялась конференция по вопросу коррозии приборов, подготовленная Эвансом, Уолфордом, Болсом и Ламонсом [35].

Рост «металлических игл» — явление, которое можно объяснить только процессом коррозии — вызывает неприятности в телефонном и другом электрическом оборудовании [36].

### МОКРАЯ АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

Коррозия под каплями в условиях эксплуатации. Капля раствора хлористого натрия, помещенная на горизонтально расположенной пластине из стали или цинка в условиях, когда испарение исключается, вызывает анодное растворение металла в центре поверхности под каплей, тогда как

катодная периферийная поверхность остается без изменений (стр. 114). В открытой атмосфере длительное существование изолированной капли возможно лишь в исключительных случаях; такая капля либо испаряется, либо соединяется с другими каплями и стекает с поверхности. Однако капли удерживаются в тех местах, где две поверхности с закругленными торцами находятся друг от друга на расстоянии нескольких миллиметров. Если вода соленая, то анодный процесс будет концентрироваться на ограниченной поверхности. Возможно, что этим объясняется интенсивная коррозия листов гофрированного оцинкованного железа (сложенного в штабель) на берегу моря. В этом случае коррозия наблюдалась в местах, где поверхности двух листов близко подходили друг к другу; в то время как то же железо на крыше в этой же местности обладало хорошей коррозионной стойкостью. В отсутствии зазоров хлористый цинк, возникающий в какой-либо точке поверхности, взаимодействует с едким натром, образующимся на катодных участках, в результате чего создаются благоприятные условия для образования защитной пленки.

**Коррозия в открытой атмосфере.** Коррозия металла, экспонированного в открытой атмосфере, ускоряется главным образом в присутствии газов, которые обычно встречаются в промышленных и городских районах, где производится сжигание угля. Коррозия, кроме того, ускоряется в присутствии солей по причине, которая была уже описана при рассмотрении коррозии под каплями. В отсутствие солей или кислот дождя, даже очень сильный вызывает относительно малый коррозионный эффект, однако в Великобритании, которая представляет собой промышленный остров, по-видимому, нет такой местности, где в воздухе полностью отсутствовали бы кислоты или хлориды. Дождевая вода часто содержит кислоты, однако в городских районах конденсирующаяся на поверхности металла вечером влага обладает часто большей кислотностью, чем дождевая вода, падающая сверху.

Таким образом, когда условия благоприятствуют конденсации влаги, металлы, находящиеся под навесом, могут корродировать интенсивнее, чем в условиях открытой экспозиции, где дождь быстро смывает кислоты, образовавшиеся на поверхности при конденсации.

Шикор отмечает, что проба росы, взятая в 1935 г. в районе Берлина, представляла собой практически раствор 0,02 н. серной кислоты; проба, собранная на нижней стороне стеклянной крыши, содержала  $\text{Cl}^-$ , а также  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тем не менее, сталь, защищенная от дождя, корродировала меньше, чем сталь, подвергающаяся воздействию дождя. Американский опыт, сообщенный Копсоном, противоречит этому выводу. Ясно, что скорости коррозии, наблюдающиеся под навесом, могут быть весьма различными в зависимости от частоты конденсации влаги и от абсорбции влажной пленкой двуокиси серы, которая затем, по-видимому, каталитически окисляется до серной кислоты. Более подробные информации по этому вопросу см. литературу [37].

**Влияние загрязнений воздуха на коррозию металлов в открытой атмосфере.** Большая часть коррозионных разрушений металлов, наблюдающихся в атмосферных условиях в Великобритании и Германии, возникает за счет загрязнений воздуха окислами серы, получающимися при сжигании угля. Существует тесная зависимость скорости коррозии стали и цинка от содержания двуокиси серы в воздухе.

В районах, где загрязненность воздуха высокая, скорость коррозии большая; в определенных местах, где загрязненность воздуха в различные сезоны года различна, коррозия идет с большей скоростью в те сезоны, в течение которых содержание двуокиси серы выше. Очень показательны кривые, полученные Шикором, характеризующие изменение во времени: а) содержания серы в воздухе; б) влажности и в) скорости коррозии для трех районов в Берлине и вблизи Берлина; наблюдается хорошая корреля-

ция между содержанием серы и скоростью коррозии. Заслуживают подробного изучения также данные, приведенные Хадсоном и другими авторами [38].

Неоднократно уже обсуждался вопрос об устранении загрязнений атмосферного воздуха особенно в связи с разрушительным влиянием этих загрязнений на здоровье людей. Если можно было бы очистить воздух городов, то это сказалось бы благоприятно не только на их жителях, но и на металлических конструкциях, зданиях и текстильных изделиях. Большое внимание было уделено уменьшению загрязнений воздуха сажей. Поскольку углеродистые частицы часто адсорбируют сернистые соединения, то устранение сажи может уменьшить коррозию, хотя было доказано, что с уменьшением числа частиц сажи количество двуокиси серы на каждую частицу увеличивается.

Однако основную опасность для металла и для здоровья людей представляют, по-видимому, не те сернистые соединения, которые адсорбируются на саже. Когда сжигается спутник угля — пирит, — большая часть серы окисляется до двуокиси серы, но некоторая часть окисляется до трехокиси серы, которая с влагой образует серную кислоту. Взвесь из мелких частиц серной кислоты трудно конденсируется.

В Лондоне большая часть угля сжигается на небольшом числе крупных силовых станций и продукты сгорания выпускаются на воздух из высоких труб и в диспергированном состоянии. За последнее время на некоторых станциях вводились в действие установки для абсорбции двуокиси серы, и полученные результаты очистки воздуха очень наглядны; к сожалению, процесс очистки обычно охлаждает газы, и они после выхода из трубы плывут горизонтально или даже опускаются к поверхности земли, если промываемая газовая смесь содержит суспензию из очень мелких частиц воды, так как в этом случае при испарении воды газовая смесь охлаждается.

Таким образом, преимущества очистки не столь велики, как это показывают данные анализа. Тем не менее, считают целесообразным применять различные системы обработки топочных газов не только с целью сохранения здоровья людей, но и с целью улавливания серы, которая в настоящее время безвозвратно теряется.

Некоторые процессы для очистки газов предусматривают улавливание серы из воздуха с переводом ее в твердый сернокислый аммоний или жидкую двуокись серы. Технологические процессы улавливания серы см. в литературе [39].

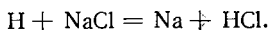
Другая схема очистки воздуха, применяемая на небольших заводах, заключается в нейтрализации кислоты аммиаком, в результате чего в воздух выбрасывается практически безвредный сернокислый аммоний. Эта схема уже рассматривалась на стр. 429.

Рассмотрение методов очистки воздуха от загрязнений не входит в программу этой книги и поэтому интересующиеся этим вопросом отсылаются к соответствующей литературе [40].

В Великобритании хлориды, по-видимому, оказывают меньшее влияние на скорость атмосферной коррозии, чем двуокись серы. Это относится ко многим металлам. За исключением алюминия и свинца, коррозия металлов больше в промышленных районах, чем в приморских. Наихудшими условиями являются такие, когда в воздухе одновременно присутствуют хлориды и сернистые соединения; присутствие хлоридов может стимулировать коррозию серной кислотой, и, поскольку уголь часто содержит соль, продукты сгорания становятся очень опасными в связи с присутствием хлористого водорода.

Реакция образования хлористого водорода <sup>1</sup> изучалась Бринсидом и Киром [41].

<sup>1</sup> Возможно атомарный водород вызывает реакцию



**Коррозия в жарких странах.** В прибрежных районах тропических стран наблюдаются часто большие скорости коррозии металлов, иногда в 5 раз превышающие скорости коррозии тех же металлов в промышленных районах Великобритании. Испытания, проведенные главным образом в Нигерии на различных расстояниях от моря, показывают, что скорость коррозии очень быстро падает с уменьшением количества соли, попадающей на образец.

В одном случае, отмеченном Амблером, скорость коррозии была  $5,6 \text{ г/дм}^2$  в месяц на расстоянии 4,5 м от открытого моря и только  $0,25 \text{ г/дц}^2$  на расстоянии 2 миль. В некоторых местах коррозия железных сплавов и цинка может быть пропорциональна скорости осаждения соли на влажную поверхность материи.

Подробно о результатах испытания в Нигерии см. в литературе [42]. Общие положения по вопросу коррозии в тропиках см. в работе [43].

Очень интересные данные получены при испытании в Канпуре (Индия). Скорости коррозии стали были значительными в течение дождливых месяцев (июль) и зимой, а в марте и апреле коррозия практически не наблюдалась; более того, образцы, выставленные на испытание в марте или апреле и испытывавшиеся в течение 12 мес., подвергались меньшей коррозии, чем образцы, выставленные на испытание в другие месяцы; этот пример является хорошим доказательством влияния начальных условий коррозии на дальнейшее развитие процесса. Интересно отметить, что в противоположность результатам, полученным в Великобритании и Америке, начальные условия испытания не оказали сколь-нибудь заметного влияния на коррозию цинка, который в Индии корродировал значительно медленнее, чем сталь. Значение средней месячной относительной влажности не дает представления о коррозионной активности такой атмосферы<sup>1</sup> особенно в Канпуре. Здесь в году есть только два месяца, в течение которых влажность превышает значение критической влажности 70% (июль и август), однако коррозия стали наблюдается и в другие месяцы. В этом случае коррозия в основном происходит за счет действия дождя и росы; коррозия, возникающая за счет действия росы, может быть больше, чем за счет дождя, так как концентрация электролита в конденсированной влаге становится больше, если роса не смывается с поверхности дождем. Следует еще отметить интересные наблюдения, сделанные при испытаниях в Индии: увеличение веса образцов до удаления продуктов коррозии было пропорционально уменьшению веса образцов после удаления продуктов коррозии; удаление продуктов коррозии производилось либо в 5%-ной серной кислоте на катоде или в соляной кислоте, содержащей хлористое олово и мышьяковистый ангидрид [45].

В относительно чистом воздухе, практически не содержащем солей и сернистых соединений, скорость коррозии стали имеет тенденцию уменьшаться с течением времени, даже при высокой относительной влажности; это указывает на тот факт, что ржавчина может обладать защитными свойствами. При большой засоленности или загрязненности кислыми газами уменьшение скорости коррозии во времени выражено не так резко. Это, несомненно, связано с образованием большого количества растворимых продуктов коррозии, которые благодаря своей пористости оставляют поверхность металла открытой.

<sup>1</sup> Тот факт, что сама по себе влажность воздуха не может характеризовать скорость коррозии хорошо подтверждается при сравнении результатов испытания на берегу Лагоса (Нигерия) и в районе джунглей, в 30 милях от берега, где влажность такая же, как на берегу, а содержание солей меньше и скорость коррозии также значительно меньше [44].

Американские исследователи отмечают, что различные виды ржавчины обладают различными свойствами и что черная ржавчина обладает наилучшими защитными свойствами [46]<sup>1</sup>.

**Ускоряет ли ржавчина коррозию?** Идея, что ржавчина может обладать защитными свойствами, кажется вначале несовместимой с широко распространенным мнением, что «ржавчина способствует дальнейшей коррозии». По-видимому, это может иметь место только в том случае, если ржавчина содержит закисные соли, которые стимулируют дальнейшее ржавление; хлористое железо может присутствовать в ржавчине, образовавшейся около моря, а сернокислородное закисное железо — в ржавчине, образующейся в городских условиях. Эта разница в составе ржавчины отмечена в недавних исследованиях Буковики. Он помещал кусок ржавчины, содержащей примерно 1% хлорида, на стальной образец и экспонировал его в атмосфере с 95% относительной влажности при температуре 20°С в течение недели, затем удалял ржавчину щеткой и обнаруживал в месте нахождения ржавчины свежие продукты коррозии; такие же опыты, проведенные с ржавчиной, не содержащей электролитов, практически не вызывали разрушения под ржавчиной. Более ранние исследования с ржавчиной под краской показали примерно такие же результаты. Бриттон помещал капли дистиллированной воды на железную поверхность и создавал таким образом на поверхности слой ржавчины; затем образец окрашивался и выставлялся в открытую атмосферу. На участках, где поверхность была ржавая, серьезных разрушений не происходило, однако в аналогичных опытах, в которых для получения продуктов коррозии на поверхность наносились капли соленой воды, наблюдалось усиленное разрушение лакокрасочного покрытия на ржавых участках поверхности. Аналогично Майн нашел, что ржавчина, образовавшаяся зимой и содержащая сернокислые соли закиси железа, вызывала разрушение лакокрасочного покрытия, тогда как ржавчина, образовавшаяся летом и содержащая относительно мало закисных солей железа, длительное время не оказывала влияния на поведение лакокрасочного покрытия [48].

**Влияние присадки меди.** Ранние испытания на коррозионных станциях, проведенные Американским обществом испытания материалов, установили благотворное влияние присадки меди на коррозионную стойкость стали в атмосферных условиях. При оценке этой ранней работы необходимо отметить, что современная сталь обычно содержит заметные количества меди, если даже легирование не было сделано умышленно. Объясняется это тем, что медь вводится в сталь со вторичными металлами, металлоломом и остатками пиритов. В ранней работе Бука, проведенной еще тогда, когда большое применение имели чистые, без примеси меди, стали, было найдено, что чистая сталь корродирует примерно в 2 раза быстрее, чем сталь, к которой добавлено 0,15—0,34% меди [49].

Хотя сталь с добавками меди до 0,15% обнаруживает заметные преимущества перед чистой сталью, однако, по-видимому, нет оснований повышать количество меди выше 0,3%. Стали, содержащие медь и фосфор одновременно, обладают лучшей коррозионной стойкостью, чем стали, содержащие только медь — выводы сделанные американскими и немецкими исследователями. Еще лучшие результаты могут быть достигнуты при введении в сталь одновременно с медью хрома и других элементов в сравнительно малых количествах. Хотя такие низколегированные стали по коррозионной стойкости нельзя сравнивать с хромоникелевыми нержавеющими сталями типа 18/8, тем не менее, они обладают повышенной атмосферостойкостью при сравни-

<sup>1</sup> Вернон построил кривую по средним данным Хадсона и Станнерса, и эти кривые показали резкое уменьшение скорости коррозии железа после одного года. После года кривые имели тенденцию, с течением времени (от 1 до 5 лет) переходить в прямые. Кривые Ларраби показали примерно такую же тенденцию к переходу на прямую, но в несколько более поздний срок, примерно через 3 года [47].

тельно небольшом увеличении стоимости. Эти стали необходимо окрашивать, однако они подвергаются заметно меньшим коррозионным разрушениям, чем нелегированные стали в местах повреждения лакокрасочного покрытия. Результаты, полученные Хадсоном и Стеннерсом, после 5 лет испытания 60 вариантов сталей, показали, что некоторые варианты низколегированных сталей обладают в 3 раза большей атмосферостойкостью по сравнению с нелегированной мягкой сталью (и в 2 раза большей коррозионной стойкостью при погружении в морскую воду). Из 12 вариантов сталей, которые показали высокую коррозионную стойкость, только 3 не содержат хрома. Состав пяти из этих сталей приведен в табл. 13. Лучшие из них

Таблица 13

Скорость коррозии низколегированных сталей (Хадсон и Стеннерс)

№ по пор.	Химический состав в %	Скорость коррозии в мм/год
1	0,8 Cr; 3,0 Ni; 0,5 Mo . . . . .	0,035
2	0,1 Cu; 3,1 Cr; 0,1 Ni; 0,4 Mo . . . . .	0,035
3	2,8 Cr; 1,5 Al; 0,8 Si . . . . .	0,0375
4	0,5 Cu; 2,4 Cr . . . . .	0,0400
5	0,5 Cu; 1,0 Cr; 0,16 P; 0,8 Si . . . . .	0,050
6	Нелегированная . . . . .	0,148

(1 и 2) содержали никель и молибден, однако они оказались лишь немного лучше сталей (3 и 4), в которых этих дорогих присадок не содержалось. Сталь (5) представляет собой широко применяющуюся коммерческую сталь, тогда как сталь (6) взята для сравнения как нелегированная сталь.

Причина благоприятного влияния легирования на коррозионную стойкость стали требует обсуждения.

Хром и алюминий обычно рассматриваются как присадки, придающие стали защитные свойства своих окислов (см. стр. 64). Медь, по мнению Копсона, влияет на коррозионные свойства стали благодаря созданию более защитных слоев ржавчины, в которой сера находится в мало растворимом соединении в виде основной сернокислой меди, возможно похожей на защитную патину на меди; продукты коррозии на нелегированной стали по мнению Копсона содержат легко растворимые сульфаты, которые легко вымываются дождем. Однако имеющиеся на сегодняшний день наблюдения не дают основания утверждать, что роль меди сводится к осаждению сероводорода, образующегося при восстановлении двуокиси серы, присутствующей в конденсационной влаге; не будучи удаленным остающийся сероводород может ускорять анодную реакцию (стр. 223).

Некоторые исследователи отмечали тот факт, что продукты коррозии, возникающие на медистой стали, темнее менее защитной ржавчины, образующейся на стали, не содержащей меди. Поэтому существует тенденция оценивать защитные свойства продуктов коррозии по их темному цвету. Несомненно, темный цвет продуктов коррозии придает им ничтожные защитные свойства, однако если темный цвет обусловлен промежуточным слоем магнетита, то этот симптом можно считать неблагоприятным; при этом на металлической поверхности образуются соли закиси железа, которые полностью окисляются до окисных соединений на заметном расстоянии от поверхности, и условия оказываются неблагоприятными для образования защитных пленок. Защитная пленка возникает тогда, когда окись или гидроокись железа могут образовываться в тесном контакте со сталью на всей поверхности.

Рассматриваемый вопрос является очень сложным и требует изучения первоисточников [50].

Сплавы типа нержавеющей стали обладают значительно более высокой коррозионной стойкостью, чем низколегированные стали. Присадки молибдена и вольфрама еще больше повышают коррозионную стойкость; такие нержавеющие стали, которые не содержат молибдена или титана, часто темнеют в городской атмосфере, а иногда подвергаются язвенной или пятнистой коррозии. Интересные результаты пятилетних испытаний описаны Ширлеем и Труманом и др. [51].

Испытания сталей с различным содержанием хрома, проведенные на станциях Кюр-Бич, Ниагарского водопада и Нью-Йорка, показали, что коррозия, определенная по потере веса, быстро уменьшается с увеличением содержания хрома и достигает минимального значения при 12,5% хрома; однако для получения действительно нержавеющей стали содержание хрома должно быть повышено до 18%. Обследование нержавеющей стали, которая эксплуатировалась в строительных конструкциях в Нью-Йорке и других местах в течение 6—7 лет, показало, что большинство стальных конструкций находится в хорошем состоянии, хотя иногда наблюдалось образование темного налета и в редких случаях образование язвенных поражений. В морской атмосфере сплавы, содержащие молибден, подвергаются меньшей коррозии, чем остальные.

**Коррозия старинного железа.** Утверждение, что современная сталь обладает меньшей коррозионной стойкостью, чем «хороший старый металл», не ново. Плиний 1900 лет назад писал, что железный мост через Евфрат, построенный при Александре Великом, подвергся ремонту во времена самого Плиния; новый материал начал быстро ржаветь, тогда как сталь времен Александра Македонского оставалась в хорошем состоянии.

Старинные железные сооружения в восточных государствах остаются неподверженными коррозии до настоящего времени, но вырезанные из этих сооружений куски, помещенные в более коррозионно-активные условия (в Европе), быстро корродируют. Известная колонна в Дели, сооруженная в 310 г. и перевезенная на ее теперешнее местоположение в 1052 г., до настоящего времени не корродирует; атмосфера в этом месте не содержит загрязнений и относительная влажность обычно низкая; содержание серы в железе равно 0,006%. Вернон считает, что высокая коррозионная стойкость этой колонны объясняется не столько составом металла, сколько малой коррозионной активностью атмосферы. Детально причины коррозионной стойкости колонны и дискуссия по этому вопросу приведены в работе [53].

В общем два фактора могут оказывать влияние на долголетие старинного железа. Первый — это сам материал, который производился восстановлением руды древесным углем и поэтому мог быть менее загрязненным серой, чем современная сталь, изготовленная с применением каменного угля. Во-вторых, атмосфера во многих случаях может быть относительно чистой и не содержать сернистых соединений, иногда она может быть даже щелочной. Во многих городах, расположенных в различных частях света, воздух одновременно содержит двуокись серы и аммиак; белый налет, который разрушает оконное стекло в Великобритании, в основном состоит из сернокислого аммония. Если в промышленных районах в воздухе городов преобладают кислотные примеси, то в городах жарких стран в воздухе присутствует в избытке аммиак и поэтому даже загрязненный воздух обладает низкой коррозионной активностью. Причины высокой коррозионной стойкости старинного железа см. в литературе [54].

**Сварочное железо.** Коррозионное поведение сварочного железа, изготавливаемого в Великобритании, резко отличается от поведения стали. В некоторых случаях железо имеет преимущество перед сталью, в других — железо хуже и, следовательно, утверждения о том, что эти два материала ведут себя одинаково, не соответствуют действительности. Возможно, что эти объясне-



ния относятся к материалам, продающимся под названием сварочного железа, но не обладающим теми специфическими характеристиками, которые присущи Британскому сварочному железу. Замечания, сделанные в этой главе, относятся к британскому железу, изготавливаемому пудлингованием и содержащему много шлака и подвергающемуся отжигу в пакетах. Эти заметки не относятся к шведскому железу, которое содержит очень мало шлака и обычно не отжигается, они также не относятся к американскому Астон-Байеровскому железу, в которое намеренно вводится шлак. Несомненно, что последние два материала с успехом применяются в определенных случаях, однако их коррозионная стойкость не очень высока; испытания, проведенные Верноном, показали, что они обладают более низкой коррозионной стойкостью, чем обычная мягкая сталь. Даже очень чистое электролитическое железо не имеет преимуществ по сравнению со сталью при длительной экспозиции на воздухе; в Кэмбриджских атмосферных испытаниях чистое железо дольше не покрывалось ржавчиной, но после того, как оно закорродировало, процесс протекал с большей скоростью, чем на стали, взятой для сравнения.

В британском процессе изготовления сварочного железа болванки чугуна помещаются на под отражательной печи, футерованной окислами железа, и, когда огонь попадает на под, углерод из чугуна реагирует с кислородом окисла железа;

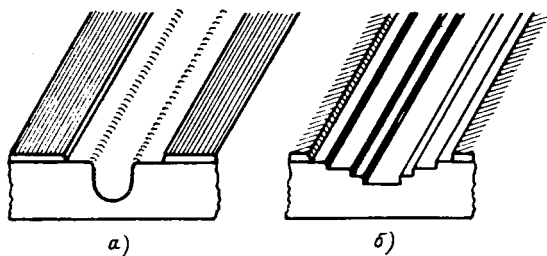
рабочий размешивает всю массу длинным железным прутом; в конечном итоге пастообразный материал, выгружаемый из печи, состоит из смеси металлического железа и шлака, большая часть которого удаляется отбивкой паровым молотом; далее слитки из металла прокатываются или проковываются до необходимого профиля. Часто, однако, материал отжигается пачками: прокатанные листы режутся на части удобных размеров и около шести листов накладываются один на один, нагреваются до высокой температуры и пропускаются через прокатные станы.

Стальные листы свариваются между собой, а окислы на внутренних поверхностях выдавливаются наружу. После этого листы вновь режутся и операция повторяется второй раз.

Сварочное железо, изготовленное таким образом, состоит из двух зон, коррозионное поведение которых очень различно.

Иногда сильно прокатанная сталь дает такой же зональный эффект, однако обычно сталь корродирует одинаково по всей поверхности. В первом приближении, разница между двумя материалами согласно ранней работе, проведенной в Кэмбридже, видна из фиг. 93.

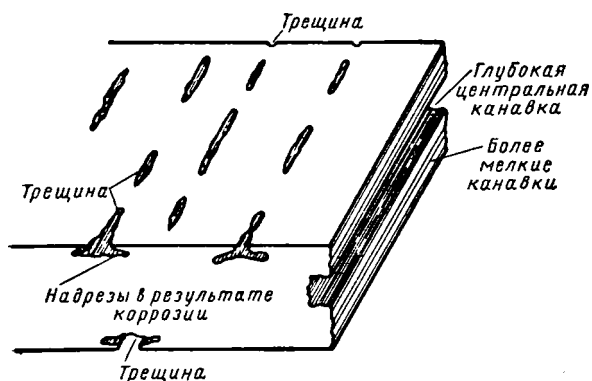
Образцы стали и сварочного железа были покрыты асфальтовым лаком и на поверхности лака была сделана царапина до металла. Затем образцы были подвергнуты анодной обработке с одинаковой силой тока, при одинаковой выдержке. Общая коррозия определялась по закону Фарадея и была примерно одинакова в обоих случаях; однако на стали коррозия распределялась равномерно вдоль царапины и образовывала канавку с полукруглым сечением, в то время как на сварочном железе канавка была ступенчатой, более широкой, но менее глубокой, чем на стали. Не на всех вариантах сварочного железа образуются хорошо выраженные ступенчатые канавки, однако почти всегда наблюдается различие в поведении разных зон.



Фиг. 93. Анодное разрушение на стали и сварочном железе в повреждениях защитной пленки:

а — сталь; б — сварочное железо.

Если сварочное железо помещено в разбавленную кислоту, то кислота разъедает его вдоль отдельных зон, причем поверхность железа становится похожей на срез дерева; разрушение вдоль поверхности начинается на определенных точках, но затем распространяется вдоль коррозионно-активных зон, параллельных поверхности (фиг. 94). В случае атмосферной коррозии наблюдается такое же явление, однако плотно пристающие продукты коррозии, которые в этом случае образуются внутри канавки вдоль активной зоны, могут привести к пузырению металла, поскольку объем продуктов коррозии больше, чем объем прокорродированного металла, из которого они образовались. Поскольку доступ кислорода в углубление затруднен, создаются условия для образования черного магнетита, вместо красной ржавчины, и разрушение можно не заметить до тех пор, пока расслаивание не приведет к полному разрушению. В случае железных брусьев, которые были прокатаны в двух направлениях под прямым углом, коррозионный процесс может привести к расслаиванию на прямоугольные куски — явление отчетливо видное на старых железных оградах на морском берегу. В промышленных районах старые железные изделия часто расслаиваются и разрушаются, однако на определенных участках, где (возможно за счет соединения болтами) расслаивание становится невоз-



Фиг. 94. Коррозия сварочного железа в кислоте.

можным по геометрическим условиям, коррозия прекращается и материал остается в этих местах прочным. Сварочное железо на крыше тропической пальмовой оранжереи в Кью Гардене, воздвигнутой в 1840 г., подверглось коррозии и разрушению в тех местах, где были предусмотрены стоки для конденсационной влаги; многие стекла треснули за счет изменения размеров железных переплетов. Аналогичные разрушения произошли в церкви святого Павла за счет расширения сварочного железа. Зональная коррозия сварочного железа очень похожа на послойную коррозию легких сплавов (стр. 621).

Интересный пример неодинаковой скорости коррозии сварочного железа в разных направлениях был обнаружен на указательном столбе, сооруженном на перекрестке в 1669 г. На этом столбе имелись четыре тонкие железные руки с указательными пальцами, направленными вдоль направления четырех дорог. В настоящее время в 1958 г. руки окрашены в белый цвет и, возможно, что на железе еще сохранилось защитное покрытие, нанесенное в те времена. Несмотря на это, некоторые пальцы прокорродировали и полностью или частично исчезли, другие еще держатся, тогда как плоская поверхность, изображающая ладонь и другие суставы, находятся в хорошем состоянии. Возможно, что на прокорродировавших пальцах в покрытии были микроскопические трещины на поверхности, в результате чего коррозия достигла зоны Q (см. ниже) и распространилась вдоль этой зоны со скоростью примерно равной 25 мм за столетие. Коррозия, возникающая в местах несплошности покрытия, нанесенного на плоской поверхности, по-видимому, распространялась вглубь с меньшей скоростью; в противном случае на руке должны были бы появиться сквозные разрушения.

Если при конструировании и сооружении металлических конструкций всегда помнить о том, что сварочное железо имеет активные и инертные зоны,

можно с успехом применять для многих целей сварочное железо. Необходимо всегда заботиться о защите изделия лакокрасочным или другим покрытием, в противном случае острые углы или активные зоны будут подвергаться воздействию атмосферы (фиг. 95, а). Если это требование выполнено, то необходимая частота перекраски будет не больше, чем частота перекраски стальных изделий, так как в сварочном железе зональная система лежит точно параллельно наружной поверхности. Если при неаккуратном изготовлении активные зоны расположены близко от угла, результат будет менее хорошим (фиг. 95, б). Преимущество сварочного железа будет использовано только в том случае, если указанные приемы полностью выполняются.

В прошлом изготовление сварочного железа представляло собой искусство и поэтому иногда оно изготовлялось хуже, иногда лучше. Соответственно этому некоторые конструкции обладали высокой коррозионной стойкостью, тогда как другие стояли так же или даже хуже стальных. В опытах Хадсона



Фиг. 95. Зональная структура сварочного железа:

а — зоны, параллельные поверхности; б — зоны, изогнутые около края слитка (Шилтон и Эванс).

(стр. 472) сварочное железо без защитных покрытий корродировало медленнее, чем сталь с низким содержанием меди, но вело себя не лучше, чем медистая сталь.

Были проведены лабораторные исследования, имевшие целью выяснить причину неодинакового поведения различных зон. Предварительные опыты, проведенные сначала автором и затем Льюисом, показали, что в сварочном железе есть две зоны, однако Шилтон, который провел более подробное исследование, обнаружил третью зону. Выводы из этой работы приводятся ниже, более подробно см. литературу [55].

Шилтон назвал три имеющиеся в сварочном железе зоны:  $Q$  — быстро корродирующая зона;  $R$  — устойчивая и  $V$  — очень устойчивая. Зоны  $Q$  и  $R$  различны по своему сродству к сере, общее содержание серы оказалось в обеих зонах примерно одинаковым, однако количество сероводорода, выделяющегося при воздействии 6 н. соляной кислоты на грубо прокатанный металл, взятый из зоны  $Q$ , было много меньше, чем при действии кислоты на металл из зоны  $R$ . При тонком прокате эта разница была меньше.

Таким образом, можно считать, что шлак состоит из двух зон. Можно предположить, что на  $R$ -зонах сульфидная фаза находится в оболочке, обладающей кислотостойкостью; при тонком прокате некоторые оболочки разрываются.

Предположение о различной активности сульфида в зоне  $Q$  и  $R$  дает возможность объяснить некоторые наблюдаемые факты. Когда кислота действует на металл, сероводород, образующийся в зоне  $Q$ , ускоряет анодную реакцию и тем самым осуществляет катодную защиту зоны  $R$ ; избирательная коррозия, таким образом, объясняет, почему на сварочном железе появляется характерная текстура, напоминающая срез дерева. Если взять кислую жидкость, содержащую сероводород, то разрушение на  $R$ -зоне увеличивается и в соответствии с этим разница в поведении  $R$ - и  $Q$ -зон становится меньше, а зона  $V$  остается при этом неразрушенной.

Сходные результаты получаются при анодной обработке в 0,01 н. растворе хлористого натрия; зона  $Q$  разрушается быстрее, чем зона  $R$ , в отсутствие сероводорода; в его присутствии разница уменьшается.

Предположение, что сульфиды на некоторых участках железа окружены шлаковыми оболочками, получило прямое подтверждение на прекрасных фотографиях, приведенных в последних работах Коллари, на которых видны частицы сульфида железа, заключенные в капсулы из шлака; это явление не является характерным только для сварочного железа, так как Уителей опубликовал фотографии, на которых видны силикатные включения в стали, внутри которых заключены частицы сульфида магния. Фотографии Коллари также ясно указывают на существование чередующихся устойчивых и неустойчивых зон [56].

Тот факт, что силикат может при определенных условиях обволакивать сульфид, несомненно, объясняется определенными соотношениями между энергиями всех трех фаз; причину, почему в одних зонах сульфид обволакивается, а в других не обволакивается силикатом, можно, конечно, выяснить подробно, исследуя каждую металлургическую операцию. Вопрос о целесообразности проведения такого исследования остается открытым, поскольку многие считают, что изготовление сварочного железа пудлингованием должно прекратиться в ближайшем будущем (см. ниже).

Как уже было сказано, зона *V* может оставаться устойчивой в кислоте, содержащей сероводород, достаточно длительное время, в течение которого зона *R* успевает разрушиться. Причина устойчивости была выяснена в совместной работе с Бергером из Брюсселя; микроанализ, который им проведен, показал, что зона *V* в действительности состоит из узких полос легированной стали, в которой содержание никеля и меди исключительно высоко. Британское сварочное железо не содержит намеренно вводимых легирующих элементов, однако весь скрап в настоящее время содержит легирующие элементы. Хорошо пудлингованное железо перед прокаткой в пачке обычно содержит небольшие количества меди и никеля, иногда по 0,2% каждого; в зоне *V* содержание легирующих элементов выше; в одном случае оно повысилось до 0,7% меди и 2,3% никеля; возможно, что, если бы было возможным проанализировать металл в самом центре зоны *V*, можно было бы получить еще более высокие значения. Таким образом, несмотря на то, что в сварочное железо не вводились специальные легирующие компоненты, в нем присутствуют очень эффективные барьеры из сплава, обладающего высокими антикоррозионными свойствами.

Зона *V* не возникает на стали, не подвергавшейся прокатке в пачках, следовательно, она образуется во время прокатки, возможно, следующим образом: при нагреве листов до прокатки в пачках железо окисляется с обеих сторон листа, в то время как никель и медь остаются в металлическом состоянии. В результате такого окисления железо, находящееся непосредственно под слоем окислов, заметно обогащается этими полезными элементами. Когда пачка проходит между валками прокатного стана, окислы выдавливаются (присутствие силикатов делает их более легкоплавкими) и обе металлические стенки свариваются, создавая одну зону *V*, богатую медью и никелем; если сварка несплошная, то создается зона *V* с «двойной стенкой». В зоне *R* обогащения никелем и медью не наблюдается.

Производство сварочного железа находится под угрозой в связи с отсутствием квалифицированных рабочих и возможно, что через несколько лет пудлинговое железо получать станет невозможным тем методом, которым оно получается сейчас. Механическое пудлингование производилось с переменным успехом. Если пудлингование железа станет нецелесообразным, то процесс проката стали в пачках останется. Некоторые авторы предвидят трудности в проведении проката в пачках, сомневаясь, что листы, составляющие пачку, будут хорошо свариваться в связи с отсутствием шлака; однако оказалось возможным прокатывать в пачках шведское железо, которое практически не содержит шлака. Прокатанная пачками сталь не будет равноценна сварочному железу, которое производится в настоящее время, поскольку

в ней не будет *R*-зоны. С другой стороны, устойчивые зоны *V* будут получаться. Если допустить, что технические трудности можно преодолеть и что возможно тщательно подобрать исходный материал, можно предположить, что полученная таким методом сталь будет полезной. Для более подробного изучения этого вопроса отсылаем читателя к работе Шилтона.

### СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Испытания на коррозионных станциях в Великобритании.** Несколько серий испытаний были проведены Хадсоном, сначала для Британской ассоциации испытания цветных металлов и затем для коррозионного комитета Института железа и стали, который в дальнейшем был переименован в комитет Британской ассоциации испытания железа и стали. Благодаря его исключительной энергии ему удалось получить большое количество ценных данных о поведении разных металлов в различных атмосферных условиях. Ранняя работа по испытанию цветных металлов была проведена на маленьких образцах на пяти станциях, характеризующих сельскую, полугородскую, городскую, промышленную и приморскую атмосферы; испытанию подвергались образцы, выставлявшиеся на открытом воздухе. В этом случае коррозия оценивалась: по потере веса на плоских образцах (после удаления продуктов коррозии) или по потере электропроводности на образцах проволоки. Кроме того, образцы испытывались с защитой от дождя в Стивенсоновских будках (ящики для метеорологических испытаний с двойными крышами и двойными жалюзи на стенах). В этом случае оценка коррозионного поведения производилась по увеличению веса проволоочных образцов и по потере предела прочности.

Более поздняя работа по испытанию черных металлов была проведена на больших тяжелых образцах; большая часть образцов была выставлена в окрашенном виде (результаты этой работы описаны на стр. 530), однако большое количество данных было получено и по коррозионному поведению неокрашенных образцов. Результаты испытаний низколегированных сталей уже рассматривались на стр. 465.

Испытанию на коррозионных станциях подвергались 16 марок цветных металлов и сплавов. Результаты этих испытаний, полученных в Бирмингеме, где коррозия была больше, чем на других станциях, приведены в табл. 14.

Таблица 14

Средняя скорость коррозии в Бирмингеме в мм/год (Хадсон)

Материал	Данные по увеличению веса проволоки в жалюзиных будках	Данные, рассчитанные по изменению электрического сопротивления проволоки на открытом воздухе	Данные по потере веса пластин на открытом воздухе
Сплав 80/20, никель-хром . . . . .	0,00278	0,00778	0,0021
Свинец . . . . .	—	—	0,0036
Мышьяковистая медь . . . . .	0,0032	0,0088	0,0039
Высокоэлектропроводная медь . . . . .	0,0029	0,0076	0,0040
Сплав 70/30, никель-медь . . . . .	0,0094	0,0164	0,0062
Кадмиевая медь (0,8% Cd) . . . . .	0,0030	0,0087	0,0045
Никель . . . . .	0,0061	0,0142	0,0057
Алюминиевая бронза (3,5% Al) . . . . .	0,0044	0,0103	0,0057
Кремнистая бронза . . . . .	—	0,0086	0,0057
Сплав 80/20, медь-никель . . . . .	0,0060	0,0091	0,0053
Оловянистая бронза (6,3% Sn) . . . . .	0,0038	0,0077	0,0062
Латунь 70/30 . . . . .	0,0043	0,0149	0,0079
Цинк высокой чистоты . . . . .	0,0070	—	0,0094
Обычный цинк . . . . .	—	—	0,0097
Латунь 60/40 . . . . .	—	—	0,0102
«Сотро» проволока . . . . .	0,0180	0,0181	—

Разница в поведении различных металлов оказалась меньше, чем можно было ожидать; скорость коррозии таких металлов, как цинк и латунь, оказалась в 5 раз меньшей, чем скорость коррозии наиболее устойчивого сплава никель-хром.

Таблица 15

Средняя скорость коррозии 16 цветных металлов и сплавов, приведенных в табл. 14 в мм/год (Хадсон)

Местность	Данные по увеличению веса проволоки в жалюзных будках	Данные, рассчитанные по изменению электрического сопротивления проволоки на открытом воздухе	Данные по потере веса пластин на открытом воздухе
Кардингтон (сельская) . . . . .	0,0008	0,0039	0,0019
Бурневиль (полугородская) . . . . .	0,0017	0,0062	0,0029
Узкфильд (промышленная) . . . . .	0,0023	0,0091	0,0043
Бирмингем (городская) . . . . .	0,0047	0,0098	0,0055
Сауспорт (морская) . . . . .	0,0018	0,0086	0,0036

Табл. 15 и 16 показывают, что промышленная и городская атмосфера вызывает значительно большие разрушения, чем сельская. Морская и полугородская занимают среднее место. Результаты по изменению механических свойств цветных металлов и сплавов в связи с коррозией не включены в табл. 14 и 15. Они в общем хорошо совпадали с результатами по изменению электрического сопротивления, за исключением латуней, которые часто подвергались обесцинкованию (стр. 434); вторичное окисление меди, по-видимому, приводило к увеличению электропроводности, но вполне понятно не могло привести к увеличению прочности.

Таблица 16

Коррозия железа и цинка в течение одного года в мм/год (Хадсон)

Местность	Литое железо	Цинк
Лендртайд Веллс (сельская) . . . . .	0,0472	0,0022
Кальшот (морская) . . . . .	0,0525	0,0022
Мазервел (промышленная) . . . . .	0,0785	0,0033
Вулвич (промышленная) . . . . .	0,0870	0,0027
Шеффилд (промышленная) . . . . .	0,0970	0,0144
Дов-Холл (железнодорожный туннель) . . . . .	0,0740	0,0880

Табл. 16, в которой приводятся сравнительные данные о коррозии железа и цинка, является связующим звеном для сравнения данных Хадсона о коррозии цветных и черных металлов и сплавов; за исключением железнодорожного туннеля, цинк корродирует значительно меньше, чем литое железо, которое обладает немного меньшей стойкостью, чем сталь, как указано в табл. 17; последняя таблица указывает степень улучшения коррозионной стойкости стали при введении в нее меди.

Таблица 17

Сравнительная коррозионная стойкость различных образцов стали с удаленной окалиной за 5 лет (Хадсон (57))

Материал	Кальшот (морская)	Шеффилд (промышленная)
Сталь с 0,02% Cu . . . . .	100	100
» » 0,2% Cu . . . . .	92	83
» » 0,5% Cu . . . . .	87	82
Литое железо . . . . .	120	106
Стаффордширское сварочное железо . . . . .	95	78
Шотландское сварочное железо с 0,12% Cu . . . . .	93	66

Детально с работами Хадсона можно ознакомиться в литературе [58].

**Коррозионные испытания в США.** Другим источником ценных сведений о коррозионной стойкости металлов в атмосфере являются 20-летние испытания на ряде американских станций. Результаты ранних работ сведены в отчете Американского общества испытания материалов от 27 февраля 1946 г., озаглавленном «Симпозиум по атмосферным коррозионным испытаниям цветных металлов». Он содержит работы: Андерсона по цинку, Уэслея по никелю, Треси по меди, Хирса по олову и свинцу, а также Дикса и Мирса по алюминиевым сплавам. Более поздний отчет включает информации об окончании 20-летних испытаний и включает работы: Копсона по 24 металлам и сплавам, Уольтона и Кинга по алюминиевым сплавам, Андерсона по цинку, Траси по меди и Копсона по никелю [59].

Эта работа должна быть изучена в оригинале, здесь будут освещены только некоторые разделы. Результаты 20-летних испытаний, проведенных Копсоном на семи коррозионных станциях, показывают, что медь лучше латуни и много лучше марганцовистой бронзы. Алюминий потерял в весе меньше, чем медь, а потеря прочности этих двух металлов была примерно одинаковой; потеря веса и механических свойств некоторых алюминиевых сплавов, содержащих медь, оказалась большей, чем чистого алюминия. Потеря веса и механических свойств никелем была на ряде коррозионных станций большей, чем для меди, однако на других станциях его механическая прочность возрастала там, где потеря веса (как никеля, так и меди) была мала. Свинец также показал увеличение прочности (по сравнению с контрольным образцом) в Нью-Йорке и является металлом, обладающим хорошей стойкостью в городских условиях. Механическая прочность цинка уменьшалась в городских условиях и там, где туман и роса имели кислую реакцию; сравнение с результатами испытаний, проведенных Андерсоном, показывает хорошую сходимость результатов этих двух работ.

Сплавы на алюминиевой основе также испытывались в течение 20 лет и было найдено, что они вначале теряют механическую прочность быстро, но затем потеря механических свойств замедляется и затем становится постоянной (см. стр. 479). Скорость разрушения, определенная по глубине коррозионных поражений, также имеет тенденцию к уменьшению со временем. Очень хорошую коррозионную стойкость показали некоторые плакированные алюминиевые сплавы. В морских условиях плакированные, термически обрабатываемые сплавы также устойчивы, но незащищенные сплавы, содержащие медь при ненормальном режиме закалки или старения, становились очень склонными к межкристаллитной коррозии. Анодное оксидирование было признано более защитным, чем химическое оксидирование; анодирование сплавов с последующим нанесением краски, пигментированной хроматом цинка или алюминиевой пудрой, обеспечивало исключительно хорошую защиту в течение 20 лет в морских условиях и в течение 22 лет в городских условиях.

Результаты испытаний, проведенных на огромной коррозионной станции в Кюр-Бич, также заслуживают серьезного изучения. Некоторые кривые коррозии — время имеют нелинейный характер — очень важный факт, указывающий на то, что поспешные выводы из краткосрочных испытаний могут легко привести к серьезным ошибкам. Листовой цинк корродировал вначале быстрее в Кюр-Бич, чем в Миддлэтауне, Охайо, но скорость коррозии уменьшалась во времени и после 8 лет испытаний стала очень мала, тогда как скорость коррозии цинка в Миддлэтауне оставалась в течение всего срока испытания примерно постоянной. В отличие от цинка, скорость коррозии медистой стали в Кюр-Бич увеличивалась со временем и, напротив, уменьшалась в Миддлэтауне. Различный характер кривых коррозии — время приведен в работе [60].

**Поведение на открытом воздухе меди и ее сплавов.** Изменения, часто наблюдающиеся на поверхности меди и бронзы, экспонированных на открытом

воздухе, отличаются от изменений большинства других металлов, поскольку на меди и бронзе часто образуется защитная патина зеленого цвета, имеющая декоративные свойства. Однако часто можно слышать жалобы на то, что для образования на крыше красивой зеленой патины требуется длительный период времени и что на новых крышах пленка в течение нескольких лет имеет темный цвет, присущий сульфидам, окислам и саже. Это обстоятельство послужило основанием к разработке процесса ускорения коррозии с образованием зеленой патины [61].

Вернон и Уитби определили состав пленки патины, образовавшейся в естественных атмосферных условиях на меди. На старых крышах, служивших от 70 до 300 лет, осадок в основном состоит из  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (брошантит) <sup>1</sup> с небольшой примесью  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (малахит). Иногда также присутствует нормальная сернокислая медь; около моря в осадке содержится также  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , однако в приморских городах содержание основных сульфатов значительно превышает содержание основных хлоридов. На старинной бронзе, которая в течение многих столетий лежала в земле пустынь, содержащих соли и соду, в осадке содержатся основные хлориды и карбонаты. Основные нормальные нитраты были обнаружены в осадках на меди и бронзе около электросиловых станций.

Более подробно см. литературу [62].

Основные неприятности, встречающиеся при использовании меди в архитектуре, заключаются в том, что вода, стекающая с медной крыши, может в значительной степени усиливать коррозию оцинкованного железа и алюминия (стр. 194). Менее опасным является образование зеленых потеков и пятен на камне, цементе и извести при воздействии на них воды, находившейся ранее в соприкосновении с медью или бронзой. Эти потеки, однако, портят декоративный вид здания или изделия. Потеки можно удалить кислотой. Установлено, что их появление прекращается, как только на поверхности меди или бронзы образуется зеленая патина [63].

Уход и очистка бронзовых статуй, удаление налетов с пьедесталов и очистка музейных экспонатов описана в литературе [64].

Разрушение металлической меди во время атмосферных испытаний на станциях идет с очень небольшой скоростью. 20-летние испытания на четырех станциях в Коннектикуте показали, что различные марки меди мало отличаются друг от друга и что в отличие от британских результатов мышьяк не тормозит коррозионного процесса (стр. 451) [65].

**Сравнение различных материалов.** Блестящее исследование коррозионного поведения различных металлов было проведено Шикорром [66]. Ниже приводятся основные выводы из испытания различных материалов в атмосферных условиях Германии.

Железо под действием дождя образует ржавчину, окрашенную в цвет охры, которая по прошествии нескольких дней становится тускло-коричневой; иногда эта ржавчина порошкообразная и легко спадает с поверхности. В некоторых районах ржавчина образуется зимой, а весной спадает с поверхности отдельными кусками, равными иногда  $1 \text{ дм}^2$ . В относительно мало загрязненной атмосфере, особенно в присутствии хлоридов, ржавчина обладает хорошим сцеплением с поверхностью и ее толщина примерно в 7 раз больше толщины прокорродировавшего металла, поэтому коррозионное разрушение кажется большим, чем оно есть на самом деле. На медистой стали ржавчина более гладкая и более темного цвета <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В некоторых руководствах состав минерала брошантит определяется формулой  $4\text{CuO} \times \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Прим. ред.).

<sup>2</sup> Хадсон дает следующие комментарии: «Питтинг или интенсивная и местная коррозия обычно получается под хорошо приставшей ржавчиной, тогда как атмосферная коррозия обычно приводит к относительно равномерному разъеданию поверхности, если ржавчина имеет гранулированное строение».



**Алюминий** создает защитную пленку даже при воздействии дождя в городских условиях. Он подвергается коррозии под воздействием извести и цементного раствора; на изделиях, защищенных от дождя, накапливается белый рыхлый налет, который содержит сульфат, если влага содержит серную кислоту.

**Свинец** корродирует под действием щелочей и не должен находиться в контакте с известковым раствором или портланд-цементом. Свинец подвергается коррозии под действием жирных кислот, выделяющихся из дерева и многих лаков и пластмасс.

**Кадмий** устойчив в щелочах и конденсированной влаге, но подвергается коррозии под действием сернистых соединений, содержащихся в воздухе, а также в присутствии низших жирных кислот.

**Цинк** также корродирует под действием сернистых соединений, содержащихся в воздухе; он не устойчив в контакте с щелочными материалами и не должен соприкасаться с цементом и известковым раствором.

**Медь** корродирует под действием аммиака даже в малых количествах. Аммиак вызывает сезонное растрескивание неотожженной латуни (стр. 633).

**Никель** менее устойчив в атмосферных условиях, чем это часто предполагают. На поверхности никеля образуются сначала кислые и затем основные сульфаты (стр. 450).

**Магний.** Коррозионная стойкость магниевых сплавов за последнее время повысилась; добавки марганца противодействуют вредному влиянию железа и никеля. Так же как и в случае алюминия, коррозия сильнее на изделиях, защищенных от дождя.

Некоторые интересные расчеты убытков от коррозии разных металлов, применяющихся в архитектурном деле, проведены Годардом, который собрал сведения о коррозии алюминия, меди, свинца и цинка в открытой атмосфере различных районов. Предполагается, что коррозия указанных металлов в основном равномерная, хотя для алюминия это утверждение достаточно обосновано лишь для сельской местности. Делается заключение, что для морских условий применение свинца и меди оказывается дешевле, чем оцинкованного железа. В промышленных атмосферах свинец является наиболее экономичным металлом. Его коррозионная стойкость, несомненно, связана с низкой растворимостью сернокислого свинца. В сельских атмосферных условиях можно считать наиболее экономичным алюминий [67].

Свинец оказывается нестойким в специальных условиях, где абразивы в виде пыли непрерывно удаляют с поверхности слой сернокислого свинца [68].

**Влияние контактирующих материалов на коррозию.** Выше уже было отмечено, что поведение материалов зависит не только от состава атмосферы, в которой они выставлены, но также и от неметаллических материалов, с которыми они находятся в контакте. Свинец, несмотря на его устойчивость в серной кислоте, чувствителен к органическим кислотам, которые выделяет дерево, а также к щелочным материалам; его не следует использовать в контакте с известковым раствором или портланд-цементом.

Алюминий также в некоторой степени чувствителен к щелочным материалам, хотя возможно, что в некоторых случаях разрушения алюминия, приписываемые действию цемента или извести, в действительности получались за счет щелей между алюминием и цементом или известью. Недостаток кислорода и всасывание влаги в щели обуславливают развитие коррозии в щелях. Однако контакт с портланд-цементом, известью и штукатуркой может вызвать коррозию.

Немецкие исследования показывают, что это коррозия средней силы; алюминий, который должен находиться в контакте с цементным раствором, должен быть тщательно покрыт преимущественно битумным покрытием [69].

Известны случаи быстрого разрушения алюминия, вызываемого контактом с медью или смачиванием водой, ранее протекавшей по меди или никелю; использование сплава, содержащего медь, вместо чистого алюминия (не содержащего меди), также может приводить к катастрофическим последствиям (стр. 180), особенно в тех случаях, где применение изоляции невозможно. В одном случае приводится следующая схема защиты конструкции: стальные болты покрываются кадмием, пластины шоопируются цинком, а контактирующие поверхности покрываются жидкой краской. Собранный конструкцией окончательно покрывается трехслойным лакокрасочным покрытием.

Цинк является еще одним металлом, чувствительным к щелочи, и его также не следует применять в контакте с цементом или известковым раствором; для изоляции цинковой крыши от стропил применяется войлок, пропитанный битумом; в большинстве случаев цинковые крыши перфорируются за счет коррозии, начинающейся с нижней, а не с верхней стороны.

**Коррозия алюминия в конструкциях.** Исключительная стойкость алюминия в разных условиях вызвала широкое его применение. В некоторых кругах считают, что в любых условиях алюминий не требует окраски, это мнение создалось, по-видимому, под влиянием широкой рекламной политики, применяемой некоторыми концернами, хотя более солидные алюминиевые компании не утверждают, что алюминий не требует окраски, но считают (и это является безусловно правильным), что если на алюминий нанесен слой краски, то перекраска алюминия требуется значительно реже, чем перекраска железа. Краска часто держится на алюминии лучше, чем на стали<sup>1</sup>. Алюминий, защищенный лакокрасочным покрытием или другим подходящим покрытием (с особенно внимательной защитой острых краев), во многих случаях представляет весьма устойчивый материал. Окраска алюминия рассматривается на стр. 537, 538, плакировка на стр. 552, металлизация распылением на стр. 551 и анодирование на стр. 231. В данном разделе рассматривается в основном поведение незащищенных материалов.

Положение осложняется тем обстоятельством, что обыватель и даже некоторые инженеры применяют термин «алюминий» не только к самому чистому металлу, но и ко всем его сплавам. Однако эти материалы ведут себя совершенно различно. Сплавы, содержащие медь (хотя и более прочные, чем другие), являются наименее коррозионно-стойкими; при неправильной термической обработке они становятся склонными к межкристаллитной коррозии или в других случаях к расслаиванию и пузырению. При растягивающих нагрузках возможно коррозионное растрескивание; плакирование часто предохраняет такой сплав от коррозионного растрескивания. Поскольку плакирование не приводит к заметному изменению внешнего вида, владельцы металла иногда не знают, плакирован металл или нет, и полагают, что прекрасная коррозионная стойкость присуща всем алюминиевым сплавам и что их можно эксплуатировать без защитных покрытий. Другие алюминиевые сплавы, более прочные, чем чистый алюминий, но менее прочные, чем сплавы алюминия с медью, обладают сравнительно хорошей коррозионной стойкостью. Кларк рассматривает коррозионное поведение алюминиевых сплавов на больших химических заводах и делает вывод о том, что сплавы Al/Mg; Al/Mg/Si и Al/Mn, а также алюминий 99,5%-ный обладают примерно одинаковой коррозионной стойкостью; он установил, что срок службы незащищенных листов этих сплавов составляет при неблагоприятных условиях 7 лет по сравнению с двумя годами службы, установленными для горячеоцинкованных листов железа [70]. При сравнении алюминия и стали в обычных условиях необходимо отдельно рассматривать поведение открытых поверхностей и углублений. Неокрашенная сталь покрывается красной ржавчиной уже через несколько дней на открытой поверхности, в то время

<sup>1</sup> В некоторых случаях при неподходящей окраске положение может измениться (стр. 538).

как алюминий может оставаться почти неизменным по внешнему виду и, очевидно, подвергается очень незначительной коррозии на открытой поверхности в течение длительного периода времени. Однако в щелях, создающихся в месте контакта алюминия с другим металлом или с поверхностью другой алюминиевой детали, иногда имеет место сильное коррозионное разрушение; не важно, происходит ли эта коррозия за счет пар дифференциальной аэрации или за счет контакта с цементом, известью или другими щелочными металлами, важно то, что алюминий разрушается главным образом в тех местах, где его трудно заметить. Если «алюминий» является в действительности сплавом алюминия с медью и особенно, если он неправильно термически обработан, то коррозия может приводить к расслаиванию и разрушению; этот вид разрушения также можно заметить лишь тогда, когда оно уже слишком далеко зашло. Таким образом, основной вывод следующий: сталь образует хорошо видимые красные продукты коррозии, обычно на тех поверхностях, которые хорошо доступны для осмотра; алюминий образует незаметный белый налет на труднодоступных для осмотра участках<sup>1</sup>.

Алюминиевые крыши некоторых зданий служили длительный период без разрушений; Пансери считает, что это объясняется хорошей конструкцией, позволяющей избежать скопления воды в углублениях; внешние условия также должны играть определенную роль [71].

Нижняя сторона крыши иногда корродирует с большой скоростью, в то время как верхняя сторона остается в хорошем состоянии. Описан случай, где сильная коррозия была вызвана конденсацией влаги в сочетании с промышленными газами [72].

В обычных конструкциях щелевую коррозию алюминия можно устранить простыми мерами, например заполнением щелей сборочными мастиками, содержащими хромат, и покрытием наружной поверхности краской с хроматым пигментом. Обычно рекомендуется сборочная мастика ДТД 369 А, она содержит хромат бария, каолин и масляный лак. Эту мастику при желании можно наносить кистью<sup>2</sup>.

Существует большое число сборочных мастик, часто содержащих хроматы. Некоторые из мастик изготовлены специально для алюминия. Одна из них изготовлена на касторовом масле и практически почти не сохнет. Эта мастика не растрескивается, что иногда может иметь место в результате изменений температуры [73].

В каждом отдельном случае, прежде чем выбрать какую-то обработку, необходимо учесть все возможные явления, которые могут иметь место при ее применении. Например, если необходимо применить изделия из цинка, кадмия или магния, следует удостовериться в том, что пары, выделяющиеся из сборочной мастики, не вызывают коррозии этих металлов. Имеются сведения, что мастики, содержащие хромат, могут при некоторых обстоятельствах вызывать образование пятен, в то время как мастики, содержащие карбонаты, могут вызвать разрушение резины, если она применяется в конструкции. Автор не встречался с такими явлениями и считает, что лучше закрыть места соединения мастиками или грунтами, чем оставить их открытыми.

Если щели заполнены мастикой, которая выбрана правильно, то неприятности от коррозии практически устраняются. Однако ясно, что такие меры

<sup>1</sup> Это, однако, не означает, что щелевая коррозия не играет существенной роли при коррозии железа и алюминия. Хадсон и Уормвелл (стр. 482) приводят много примеров вздутия и разрушения деталей в результате образования объемистых продуктов коррозии в щелях.

<sup>2</sup> Последние исследования показали, что мастики, изготовленные на несколько более растворимых хроматах, как например двойной хромат цинка и калия, цинк-хромат и хромат кальция, дают лучшие результаты, чем мастики на основе хромата бария. Мастики, остающиеся мягкими (циклопентадиен + высыхающее масло), дают лучшие результаты, чем затвердевающие (линяное масло + алкидная смола) (неопубликованная работа Министерства снабжения).

будут применяться только в том случае, если их целесообразность будет доказана. До тех пор пока широко распространено мнение, что алюминий настолько коррозионно-стойкий металл, что не требует никаких предохранительных мероприятий, нельзя будет получать наилучшие результаты при эксплуатации этого весьма ценного металла.

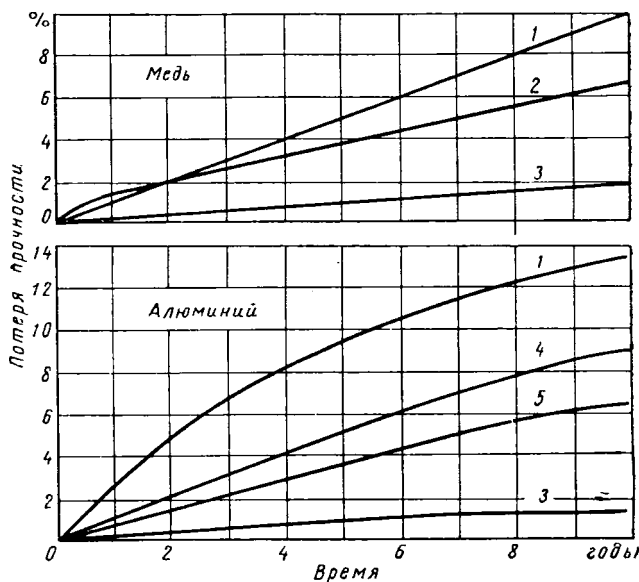
Наблюдения за алюминиевыми дачными домами (начиная с 1945 г; в Великобритании построено около 55 000 таких дач), проведенные Исследовательской станцией по строительству, описаны Джонсом; его отчет требует внимательного изучения. Он установил, что коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в обычных атмосферных условиях высокая. Из всех рассматриваемых цветных металлов алюминий занимает первое место, в результате чего он нашел широкое применение в строительных конструкциях. Однако он описывает также большое число случаев, когда возникали серьезные разрушения в результате накопления продуктов коррозии и потери декоративных свойств поверхностью. Большая часть неприятностей возникала с высокопрочными сплавами, изготовленными из вторичных металлов, на которых иногда развивалась серьезная коррозия с расслаиванием. Отсюда следует вывод, что в настоящее время высокопрочные алюминиевые сплавы с медью не могут быть рекомендованы для строительных целей. Статья содержит иллюстрации; в ней также приводятся сведения о коррозионном поведении других металлов, применяющихся в строительстве [74].

Применение алюминия для оконных рам вызывает также ряд вопросов. Часто утверждают, что алюминиевые оконные рамы не требуют окраски и это соответствует действительности для тех частей рам, которые омываются дождем; на участках, частично экранированных, иногда появляется коррозия, хотя она редко бывает значительной. Невидимые щели являются наиболее уязвимыми участками в отношении коррозии. Несколько лет назад была издана брошюра, в которой рекомендовалось покрывать все алюминиевые поверхности, находящиеся в контакте с кирпичной кладкой, известковым раствором или стальной арматурой; в качестве покрытия рекомендовался цинк-хроматный грунт. Этот совет, который не встречается больше в других современных технических публикациях, имеет, по-видимому, здравый смысл, и, хотя можно привести примеры, когда алюминий без покрытия оставался длительное время без изменений, находясь в контакте с кирпичной кладкой, все же лучше избежать риска; развитие щелевой коррозии является делом случая, поскольку ее возникновение зависит от совпадения следующих благоприятных для ее возникновения условий, а именно: наличия активной точки на металле и ее расположение точно на том участке, к которому доступ кислорода минимален по конструктивным условиям. Бримелов в своей авторитетной работе рекомендует защищать все алюминиевые части рамы, находящиеся в контакте с кирпичной кладкой, деревом и сталью. В качестве защитного покрытия рекомендуется толстый слой битумной краски или краски с хроматным пигментом или другими водостойкими мастиками. Стальные болты, винты и другая арматура должны быть окрашены аналогичным образом или покрыты цинком. Вопрос о заполнении щелей становится особенно важным при строительстве крупных зданий, где большая поверхность стены может состоять из стекла. В этом случае следует учитывать возможное изменение размеров в связи с разными температурными коэффициентами расширения различных материалов. В дополнение к хроматным мастикам, о которых уже упоминалось на стр. 189, имеется еще большое количество других мастик, изготавливаемых на разных предприятиях, некоторые из них специально рекомендуются для алюминия, хотя их можно с успехом применять и для заполнения щелей между другими материалами. Многие из предлагаемых мастик по своей консистенции напоминают оконную замазку с несколько большим, чем в замазке, содержанием масла. Для определенных целей композиции медленно или совсем не высыхающие более надежны, чем

такие композиции, которые быстро затвердевают (последние сами по себе склонны к растрескиванию при сдвигах почвы или при изменении размеров конструкции). Одна из мастик изготавливается на основе касторового масла. Существуют также мастики на основе синтетического каучука [75].

**Испытания алюминия на открытом воздухе.** Открытые поверхности алюминия, находящиеся под воздействием наружной атмосферы, подвергаются заметной коррозии вначале, однако скорость коррозии быстро падает и затем остается в первом приближении постоянной. Для некоторых условий ее величиной можно пренебречь. Кривые изменения прочности во времени или кривые изменения глубины коррозионных поражений, полученные американскими исследователями в Нью-Кенсингтоне, асимптотически приближаются к прямым, имеющим определенный угол наклона к оси времени. Более ранние предсказания (из другого источника), что эти кривые будут асимптотически приближаться к горизонтали (откуда следует, что при достаточно большой толщине срок службы алюминия будет бесконечным), рассматриваются как неправильные.<sup>1</sup>

Во многих случаях, однако, при отсутствии щелевой коррозии алюминий, примененный в конструкции, может полностью сохраниться в хорошем состоянии к моменту разборки конструкции после длительной эксплуатации. На фиг. 96 и 97 показаны типы кривых, полученных в американских работах; для сравнения приводятся также результаты испытания меди. Первоисточники, содержащие большое количество дополнительных сведений, см. в литературе [76]. Хорошо продуманные испытания были проведены одной фирмой в специально построенных будках в промышленном и приморском районах. Испытания имели целью разрешить некоторые практические вопросы, возникающие при использовании алюминия в строительстве; полученные резуль-



Фиг. 96. Потеря прочности при испытании на открытом воздухе отожженной меди и 99%-ного алюминия (более прочный сплав, содержащий 1,2% магния, дает примерно такие же кривые) (Уолтон, Спроулс и Нок):

1 — Ла Джолла; 2 — Питсбург, Алтуна, Нью-Йорк; 3 — Кей Вест; 4 — Алтуна; 5 — Питсбург, Нью-Йорк.

<sup>1</sup> Значения глубины поражения  $h$ , полученные после краткосрочных испытаний на станциях, часто хорошо согласуются с уравнением

$$dh/dt = K_1 (h_{\infty} - h),$$

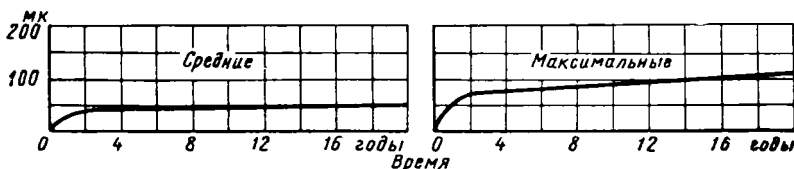
по которому можно рассчитать максимальную глубину поражения  $h_{\infty}$ , не зависящую от продолжительности испытания; величина  $h$  хорошо согласуется также с уравнением

$$dh/dt = K_1 (h_{\infty} - h) + U,$$

которое указывает на то, что коррозия непрерывно продолжается с небольшой скоростью  $U$ . Первый член превалирует над вторым в первых стадиях процесса коррозии, но становится ничтожным по сравнению со вторым в более поздних стадиях. Экстраполяция результатов краткосрочных испытаний не может дать правильного результата.

таты после нескольких лет испытания оказались в общем обнадеживающими, хотя коррозия алюминия наблюдалась в тех местах, где алюминиевые сплавы непрерывно находились в контакте со стальными стропилами; в морских условиях оконную петлю полностью заело через 3 мес. в месте контакта латуни со сталью и алюминием. Результаты испытания полностью описаны в работе [77].

Результаты испытания большой серии различных алюминиевых сплавов, экспонированных около 3 лет в морских, промышленных и сельских атмосферных условиях Голландии, включающие склепанные, сболченные и сваренные образцы, описаны в литературе [78].



Фиг. 97. Характеристика питтингов. Конечная постоянная скорость для 99%-ного алюминия в Нью-Кенсингтоне, определенная по наиболее глубоким питтингам на пластинах размером  $225 \times 500$  мм, равна примерно 1 мм в столетие. На образцах большей площади могут возникать питтинги большей глубины. Образование питтингов происходит быстрее в приморских районах.

**Применение алюминия для скульптур.** Отсутствие узких щелей объясняет, почему скульптуры из алюминия обладают хорошей коррозионной стойкостью в отличие от кабелей (см. ниже). Статуя «Эрос» (отлитая из нелегированного алюминия) была воздвигнута в Лондоне в 1893 г. и подверглась очень незначительной коррозии в сильно загрязненной атмосфере, что было отмечено в обследованиях, проведенных в 1937 и 1947 гг.; по-видимому, в этом произведении искусства нет узких капилляров, проходящих в глубь металла. Примерно в 1953 г. было решено заменить луженую чашу фонтана под статуей на бронзовую и создать непрерывную циркуляцию воды; возможно, что вода постепенно будет становиться кислой и, по-видимому, будет растворять медь; надо надеяться, что эта вода не будет вступать в контакт с алюминиевой статуей. Фриз-Грин считает, что брызги фонтана являются причиной того, что в 1947 г. один участок нижней части статуи изменился больше, чем верхняя часть<sup>1</sup>. Состояние статуи в различные периоды времени описаны в литературе [79].

**Алюминиевые кабели.** Поведение алюминия в стандартных проводах силовых электропередач противоположно наблюдаемому на статуе. При сравнении необходимо помнить о том, что здесь мы уже не имеем дела с литьем (которое может иметь лучшую защитную пленку) и что в некоторых кабелях имеется контакт различных металлов, так как для прочности в кабель вплетается обычно горячеоцинкованная сталь. Чемпион и Скеррей отметили, что в чистой морской атмосфере коррозия обычно возникает внутри кабеля, где стальные и алюминиевые проволоки находятся в контакте, тогда как в смешанной атмосфере, где доминируют промышленные загрязнения, питтинговая коррозия алюминия в основном наблюдается на наружной стороне. Коррозия алюминия часто относилась за счет работы пары алюминий—железо, однако железо обычно оцинковано и поэтому вначале наблюдается анодное растворение цинкового покрытия и незначительная коррозия железа под цинком; не исключается возможность того, что растворенное железо осаждается на алюминии в виде магнетита, создавая микрокоррозионные элементы: алюминий—магнетит.

<sup>1</sup> Е. И. Эванс предполагает, что более интенсивная коррозия на нижней части объясняется тем, что она не обмывается дождем.

Остается несколько сомнительным, чтобы биметаллические пары являлись причиной разрушения кабеля при эксплуатации, хотя в лабораторных опытах алюминий в паре с железом разрушался в 3 раза быстрее, чем алюминий в паре с алюминием. В условиях эксплуатации скорость коррозии максимальна в промышленных районах и не связана с наличием стальных жил. Коррозия больше на воздушных линиях, чем на подземных, так как первые в большей степени подвержены действию атмосферных загрязнений.

Большое число неприятностей возникает из-за воды, удерживающейся в капиллярных зазорах между отдельными жилами или под приставшими посторонними частицами. Лучшим защитным средством для борьбы с подобным видом коррозии является смазка, которая может увеличить срок службы примерно на 10 лет. Этот вопрос детально обсуждается в литературе [80].

**Применение алюминия в транспорте.** Встречаются такие условия, где коррозионное поведение алюминия хуже, чем то, которое можно предсказать по кривым, приведенным на фиг. 96 и 97. Осложнения могут возникнуть в тех случаях, когда поверхность покрыта плотно пристающим слоем частиц, обладающих восстановительными свойствами и способных действовать как кислородный экран. По этой или другой причине применение неокрашенных алюминиевых сплавов на железных дорогах Великобритании практически ограничивается лишь Лондонским метрополитеном, где были получены хорошие результаты для одного алюминиевого сплава с низким содержанием меди; здесь, кроме того, для предосторожности в конструкциях широко применяется хромотный грунт.

На большинстве железнодорожных линий, где в качестве топлива главным образом применяется уголь и на вагоны непрерывно попадают частицы сажи, которые могут прилипать к поверхности алюминия, вагоны подвергались окраске и даже имела тенденция к замене алюминия сталью [81].

**Содержание меди в алюминиевых сплавах.** В отношении содержания меди, рекомендуемого для сплавов алюминий-магний, алюминий-магний-кремний, в опубликованной литературе существуют некоторые расхождения, но есть основания считать, что верхний предел, принятый в настоящее время, слишком высок, по крайней мере, для сплавов алюминий-магний-кремний в термически обработанном состоянии; при закалке медь менее вредна<sup>1</sup>. Специалисты, ответственные за составление спецификаций, в некоторых случаях, по-видимому, дезориентированы результатами неправильно проведенных испытаний.

В начале второй мировой войны верхний предел содержания меди, зафиксированный в некоторых немецких нормах для морских и авиационных сплавов, ограничивался 0,05%. В то время были проведены испытания в хлористом натрии с перекисью водорода. Эти испытания как будто показали, что медь не оказывает вредного влияния до содержания 0,2%, и немецкие специалисты понизили этот предел до 0,1%. Такой метод испытания, однако, явно не удовлетворителен, поскольку вторично осажденная медь является катализатором, способствующим разрушению перекиси водорода, и, следовательно, сплавы с высоким содержанием меди подверглись, возможно, воздействию менее агрессивной среды, чем сплавы с низким содержанием меди. Более поздние испытания в солевых растворах, содержащих соляную кислоту, показали, что в то время, как сплавы, практически не содержащие меди, подверглись лишь незначительной межкристаллитной коррозии, сплавы с содержанием меди 0,11% давали заметную межкристаллитную коррозию. Увеличение содержания меди до 0,22% приводило к почти полному распа-

<sup>1</sup> Имеются основания считать, что британские фирмы поставляют в настоящее время сплавы с содержанием меди значительно меньшим, чем допустимый спецификацией максимум. Там, где спецификация допускает 0,1%, обычное содержание составляет 0,02—0,04% и реже 0,09%.

дению кристаллитов. Немецкие испытания в солевых растворах дали аналогичные результаты; сплав, содержащий 0,046% меди, вел себя значительно хуже, чем сплав, содержащий 0,010% меди.

Некоторые встречающиеся аномалии в поведении сплавов не должны обескураживать тех, кто высказывается за низкое содержание меди в обоих типах сплавов. Например, данные Бреннера и Рота как будто показывают, что сплав с 7% кремния, испытанный после трехдневного старения при 100° С, ведет себя лучше при содержании меди 0,9%. Однако, сомнительно, чтобы этот сплав всегда подвергался такой термической обработке. Кроме того, испытания Портера, проведенные на пластинах в течение 3 лет на лондонских автобусах, не приводят к заключению о том, что медь является полезной примесью. Здесь, как и обычно наблюдалось, что коррозия была сильнее на верхней защищенной стороне, чем на нижней стороне, которая подвергалась воздействию воздуха и дорожных брызг; неожиданным является, по-видимому, тот факт, что сплав с содержанием меди 4,3%, обладающий особой прочностью, не показал междокристаллитной коррозии, тогда как сплав алюминий-магний-кремний с содержанием меди около 0,1% в качестве нежелательной примеси подвергался заметной междокристаллитной коррозии; нелегированный алюминий с содержанием меди 0,05% показал питтинг, но не обнаружил междокристаллитной коррозии. Тот факт, что сплав алюминий-магний-кремний с действительно низким содержанием меди не показал междокристаллитной коррозии является очень благоприятным, однако этот вопрос требует еще дополнительных исследований.

Необходимо отметить, что коррозия сплава, содержащего 4% меди, была равномерной и проникала на меньшую глубину, чем междокристаллитная коррозия на сплаве, содержащем 0,1% меди, однако вряд ли целесообразно применять на транспорте сплав с 4% меди, особенно в тех конструкциях, где необходима сварка. Согласно взглядам, изложенным на стр. 202, вблизи сварного шва могут возникать опасные в коррозионном отношении зоны. Приведенные факты требуют внимательного изучения инженерами. По данному вопросу см. литературу [82]. Более новые данные о коррозионном поведении алюминия в атмосферных условиях см. в литературе [83].

**Магниево-алюминиевые сплавы.** Обычно сплавы на магниевой основе не применяются без хроматной обработки и окраски (стр. 538), хотя известны случаи, когда сплавы магния с алюминием и цинком обнаруживали высокие антикоррозионные свойства при эксплуатации без окраски. Многие зависят от конструктивных особенностей изделия, в которых должны быть устранены возможности скопления воды, особенно соленой (стр. 189). Контакт магниевых сплавов со стальными болтами должен быть, где это возможно, устранен при помощи изолирующих втулок. Там, где полная изоляция невозможна, применяется специальная муфта, имеющая целью увеличить длину электролитического мостка и тем уменьшить скорость коррозии [84].

**Устранение зазоров, водяных карманов и скоплений конденсационной влаги.** В прекрасной работе Хадсона и Вормвелла, посвященной коррозии металлов в строительстве, приводится большое количество примеров образования объемистых продуктов коррозии в зазорах, приводящих к изгибу или даже поломке изделия. Приводятся примеры разрушения оконных перекладин, дверных петель, желобов, кровли, балок и карнизов.

В большинстве случаев разрушений можно было избежать улучшением конструкции или применением замазки или свинцовосуричной пасты для заполнения щелей на стали (и сборочных мастик на алюминии). Если бы архитекторы учитывали приведенные выше принципы и соображения, изложенные на стр. 478 этой книги, то многие неприятности были бы устранены [85].

Естественно, что устранение коррозии конструкций можно добиться как за счет правильного конструирования, так и за счет правильного выбора материала. В строениях необходимо устранять все щели и карманы, в кото-



рых может скапливаться вода; вода может возникать не только при выпадении дождя, но и при стекании конденсационной влаги со стен (иногда конденсация возникает на нижней стороне крыши). Конструкторы должны избегать узких горизонтальных выступов, на которых может собираться грязь и влага [86].

Необходимо принимать все возможные меры для предотвращения конденсации влаги, особенно в тех случаях, когда воздух загрязнен продуктами сгорания топлива. Коррозия часто возникает под теплоизоляционными материалами, и было предложено делать их водоотталкивающими; такое мероприятие может привести к катастрофическим последствиям, как указывает Долбей, поскольку вода собирается на металлической поверхности или на более холодной части теплоизоляционного слоя, температура которого ниже точки росы, и затем быстро стекает вниз до встречи с горизонтальной поверхностью, где вызывает интенсивную коррозию.

Долбей рекомендует делать теплоизоляционный материал не водоотталкивающим, а гигроскопичным с тем расчетом, чтобы вода удалялась с поверхности металла и параллельно волокнам изоляционного материала достигала бы внутреннего теплового слоя и там испарялась [87].

Методы предохранения от коррозии строительных конструкций описаны в литературе [88].

Коррозия стали, возникающая за счет конденсационной влаги в стальных конструкциях, не приводит к заметным коррозионным разрушениям материала. Объемистый характер продуктов коррозии может привести к изгибу или вспучиванию. Стальные оконные рамы перестают закрываться или открываться задолго до перфорации или разрушения. Однако нанесение толстого слоя цинка горячим методом с последующей окраской может устранить серьезные неприятности с окнами, за исключением тех случаев, когда атмосфера сильно загрязнена парами кислот.

Сильная щелевая коррозия крыши бензохранилища может быть вызвана влагой, конденсирующейся на крыше. Методы устранения этого вида коррозии рассматриваются в работе [89].

Можно привести еще много примеров, которые указывали бы на то, что неприятностей, возникающих в связи с коррозией, можно избежать, если при конструировании заранее учесть необходимость ее устранения. Вормвел и Бутлер считают, что при конструировании необходима консультация коррозионистов.

Ла-Кё считает, что примерно половина коррозионных разрушений автомобилей могла бы быть устранена при наличии хорошо продуманных дренажных отверстий для отвода воды [90].

## ЗАЩИТА ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

**Постоянная защита.** Стальные поверхности, которые постоянно находятся под воздействием наружной атмосферы, обычно покрываются лакокрасочными пленками или плакируются цветными металлами. Эти методы описываются в главах XIV и XV.

**Временная защита.** Изделия, которые должны быть защищены от коррозии в основном в период хранения или транспортировки, требуют различной обработки. К таким изделиям относятся механически обработанные детали, на которых лакокрасочное покрытие будет мешать их работе в эксплуатационных условиях. Однако эти детали могут быть в сильной степени повреждены незначительной коррозией в условиях хранения, поэтому для этих изделий необходима временная защита. Более того, к моменту сборки возникают другие неприятности, в основном от действия пота. Если невозможно работать в перчатках, то изделия, за которые брались руками, необходимо промыть в 5%-ном растворе метилового спирта сразу же после захвата [91].

Методы временной защиты включают:

- 1) уменьшение влажности воздуха в складском помещении;
- 2) применение летучих ингибиторов;
- 3) оберывание в соответствующую бумагу;
- 4) временные защитные покрытия, которые могут быть удалены при помощи растворителя перед поступлением изделия в работу.

Все эти методы описаны ниже по порядку.

**Уменьшение влажности воздуха.** Если влажность воздуха будет поддерживаться ниже критической точки, то возникновение серьезных изменений поверхности металлов будет предотвращено.

Сложность заключается в определении того предельного значения влажности, которого нужно добиваться, поскольку действительное значение температуры точки росы уменьшается сернистыми соединениями, присутствующими в воздухе, и, в частности, пылевидными частицами гигроскопичных солей. Обычно предписывают поддерживать значение относительной влажности на уровне 50 %, но Престон и Санвал (стр. 456) указывают, что насыщенные растворы некоторых хлоридов находятся в равновесии с воздухом при значительно более низких значениях относительной влажности (12% для  $\text{LiCl}$ ; 31% для  $\text{CaCl}_2$ ; 33% для  $\text{MgCl}_2$ ). Для атмосфер, где в пыли могут содержаться такие гигроскопичные соли, необходимо принятие специальных мер. Обычно 30%-ная влажность является нижним пределом безопасности и, без сомнения, ее можно повысить до 45%, если хранящиеся изделия имеют на своей поверхности жидкую или густую смазку [92].

Наблюдения, проведенные Дюли, за поведением стали в контакте с твердыми частицами солей морской воды при различных значениях относительной влажности воздуха, представляют большой интерес. При относительной влажности 30 % и ниже не наблюдалось никакой видимой коррозии и никакого увеличения веса, но коррозия обнаруживалась уже при 35%-ной относительной влажности и возрастала с увеличением влажности [93].

Специфические проблемы возникают в том случае, когда металлические части изделия находятся в контакте с органическим материалом; коррозия металлической фурнитуры на кожаных изделиях и изделиях из ткани является примером действия органических материалов на металл; в течение первых нескольких дней латунные застёжки на белых шерстяных свитерах подвергались действию сульфитного отбеливающего раствора, в результате чего на предметах, выставленных в витрине магазина, появлялись зеленые пятна. Понятно, что применение более стойких сплавов и соответствующих предосторожностей позволило разрешить эту проблему.

Детали из нержавеющей стали, хранящиеся в контакте с асбестом или в кожаных мешках, могут подвергаться коррозии, если условия недостаточно сухие и отсутствует кислород, необходимый для заживления защитной пленки в месте контакта [94].

Гвозди и задвижки, находящиеся в дереве, пропитанном хлористым цинком, также подвергались коррозии. Коррозия парами, выделяемыми деревом, клеем и смолой, описана на стр. 453.

Цинк и оцинкованная проволока и изделия из нее подвергаются коррозии, сопровождающейся появлением белого налета в условиях возможной конденсации влаги; коррозия ускоряется двуокисью серы, хлористым водородом или органическими кислотами, которые выделяются некоторыми типами липкой изоляционной ленты. Эти неприятности рассматриваются на стр. 595. Нормальные условия хранения дают наилучший результат, а предварительная обработка в хроматных ваннах увеличивает стойкость [95].

Для обезвоживания воздуха удобен силикагель, поскольку его можно регенерировать нагреванием. Если изделия должны быть упакованы, силикагель может быть помещен в ящик. Для наблюдений следует оставить прозрач-

ное окошко. Часто в качестве индикатора рекомендуется силикагель, содержащий синий хлористый кобальт, который меняет свой цвет до розового при гидратации; изменение цвета будет характеризовать сухое и влажное состояние. Однако есть основание предполагать, что хлористый кобальт сам является более сильным влагопоглотителем, чем силикагель, и что изменение цвета происходит раньше, чем силикагель полностью насытится влагой [96].

Защита оборудования для транспортировки морем и при хранении описана Фолеем. Сначала изделия обертываются специальной лентой; затем при помощи распылителя наносится органическое пленкообразующее вещество; это вещество содержит присадку, вызывающую образование длинных паутинообразных нитей, необходимых для заполнения пространства между нитями ленты, далее наносится пленкообразующее вещество без нитеобразователя. Пары растворителя удаляются продуванием, а внутрь, через специально оставленные отверстия, помещается силикагель, затем отверстия замазываются и оставляется только одно прозрачное окно для производства наблюдений [97].

Замечательным примером эффективности защиты от коррозии поддержанием постоянной низкой влажности воздуха является защита внутренних помещений кораблей резервного флота. Морское ведомство США рекомендует поддерживать 30%-ную относительную влажность в герметизированных зонах недействующих кораблей. Как показали обследования, проведенные после 3 лет, этот метод оказался эффективным, а стоимость — низкой [98].

Аналогичные принципы применяются на торговых судах для кондиционирования трюмного воздуха. Расчет количества теплого воздуха, необходимого для предотвращения коррозии и отпотевания стен и внутренних перегородок помещений, приводится в работе [99].

**Летучие ингибиторы.** В тех случаях, когда удаление влаги неудобно, коррозию металлической поверхности можно предотвратить введением в замкнутое пространство летучих ингибиторов. Если твердый ингибитор насыпать в виде порошка на нижние поверхности железных или стальных изделий, он будет предохранять от ржавления и те части, на которые порошок не нанесен. Существует несколько различных мнений о том, как в этом случае молекулы ингибитора достигают отдаленные поверхности, за счет испарения и реконденсации или за счет поверхностной миграции; оба пути возможны, так как летучие вещества могут быть подвижными на поверхности. Изучение этого вопроса представляет интерес, и есть основания предполагать, что действительный характер механизма можно определить при помощи опыта, в котором образцы подвешиваются на очень тонких нитках, а твердый ингибитор распыляется на дно контейнера; из этого опыта можно определить будет ли защита такой же хорошей, как и в других опытах, где аналогичные образцы подвешиваются на таком же расстоянии от порошка твердого ингибитора и соединяются с ним при помощи широких тесемок, обеспечивающих поверхностную диффузию<sup>1</sup>.

Общепринятая точка зрения заключается в том, что ингибиторы испаряются, конденсируются на удаленных поверхностях, где они либо адсорбируются, защищая от коррозии, либо растворяются в пленке влаги (если она присутствует), которая становится в коррозионном отношении неактивной.

Одним из широко применяющихся ингибиторов такого типа является нитрит дициклогексил аммония; можно предположить, что основания

<sup>1</sup> Комментарии Е. И. Эванса: «Предположение о возможности поверхностной миграции... по-видимому, несколько преувеличено. Однако для материала со значительной упругостью паров едва ли необходимо принимать во внимание поверхностную миграцию».

действуют аналогично аминам, которые применяются как ингибиторы травления (стр. 376), тогда как нитритная группа действует как нитрит натрия (стр. 144). Бейкер считает, что диизопропил нитрит аммония является другим многообещающим ингибитором, но для пропитки бумаги более подходящим является дициклогексил нитрит аммония, так как он менее летуч и менее растворим в воде. Ясно, что летучесть должна быть выбрана в соответствии с условиями. Если существует опасность того, что ингибитор сможет испариться из контейнера, необходимо использовать менее летучий ингибитор. Упругости паров наиболее важных ингибиторов приведены в работе [100].

Работы в Исследовательской лаборатории в Теддингтоне показали, что карбонаты этих оснований являются в некоторых случаях прекрасными ингибиторами; циклогексилкарбонат предохранял от ржавления чугуна или стали при 90—95%-ной относительно влажности. Он может быть помещен на поддонах, открытых картонных коробках или в некоторых случаях распылен в виде порошка. Карбонат был использован для защиты порожних паровых котлов (стр. 423), включая системы парового отопления; однако вызывает сомнение, может ли он приостановить коррозию, начавшуюся в течение летнего неотопительного сезона. Этот ингибитор был также рекомендован для прекращения коррозии, которая началась на турбинных лопатках из нержавеющей стали, во влажных условиях нерабочего периода, а также в качестве добавки в виде порошка в контейнеры (включая огне-тушители) при их хранении в неотапливаемых условиях. Предполагается также использовать летучий бензоат в виде бензоата натрия (стр. 161), ингибитивные свойства которого проявляются на удаленных поверхностях. Вернон установил, что *n*-бутил бензоат дает хорошие результаты в условиях изменяющейся влажности.

Необходимо отметить, что защита не распространяется на все металлы. Так циклогексилкарбонат аммония защищает мягкую сталь, чугун, алюминий, луженые изделия и свинец, но увеличивает коррозию меди и многих сплавов меди, а также магния. Дициклогексилнитрит аммония защищает мягкую сталь, алюминий, оловянные покрытия и медь, но вызывает коррозию свинца и магния. Поведение кадмия, цинка и припоя зависит от условий <sup>1</sup>. По данному вопросу см. литературу [101].

Применение дициклогексиламина или морфолина для защиты паропроводов от коррозии в присутствии двуокиси углерода, описано на стр. 170.

**Упаковка в бумагу.** Защита изделий завертыванием в бумагу не нова, однако задача производства бумаги, подходящей для этой цели, еще до сих пор полностью не разрешена. Ясно, что бумага должна иметь низкое содержание хлоридов—условие, которое нелегко выполнить. Бумага должна быть высушена перед употреблением, однако полностью удалить влагу нелегко; Шикорр нашел, что металлические изделия, завернутые в бумагу, содержащую даже только следы воды и помещенные затем в сушильный шкаф (для окончательной просушки), становились совершенно мокрыми, так как большая масса металла, у которой теплоемкость больше, чем у тонкой бумаги, может оставаться холодной, в то время когда бумага становится теплой, в результате чего влага из бумаги конденсируется на поверхности металла (Шикорр, см. стр. 487).

Положение может быть значительно улучшено введением в бумагу ингибитора; можно предположить, что летучий ингибитор обеспечит полную защиту даже в том случае, если бумага соприкасается с металлом только

<sup>1</sup> Последние работы показали, что циклогексилминитрит не защищал от коррозии в тех местах, где на горизонтальной поверхности металла распылена «сухая» смесь ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); например, в трубе, закрытой ватой, тогда как циклогексилминитрит обеспечивал существенную защиту стали и магния, но увеличивал коррозию меди (неопубликованная работа Министерства снабжения).

в нескольких местах. Бумага, пропитанная нитрит дициклогенсил аммония, обеспечивала хорошую защиту стали, но оказалась менее эффективной для большинства цветных металлов; указывают, что она бесполезна для кадмия. Нелетучие ингибиторы должны защищать изделия в тех местах, где бумага соприкасается с металлом; можно предположить, что возможна его диффузия на некоторое расстояние по пленке конденсационной влаги. Работы, проведенные в Теддингтоне показали, что бумага (или другой оберточный материал), пропитанные бензоатом натрия, дают хорошие результаты в теплых влажных атмосферах, в которых образцы, обернутые в непропитанную ингибитором бумагу, подвергаются сильной коррозии. Так, например, в Лагосе (Нигерия) стальные булавки с латунными наконечниками, упакованные в обычный целлофан, подверглись сильной коррозии, тогда как при упаковке в целлофан, пропитанный бензоатом, они оказались полностью защищенными [102].

Показано, что для алюминия бумага, пропитанная бензоатом натрия, является слишком щелочной [103].

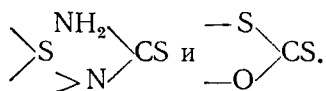
Полезные общие сведения о коррозии в упаковочных материалах приведены в литературе [104].

К оберточным материалам, применяемым для упаковки таких металлов, как серебро, подверженное потемнению, предъявляются совсем другие требования; представляет интерес бумага, пропитанная солями таких металлов, как медь, свинец, цинк, которые могли бы абсорбировать сероводород; было установлено, что фосфорнокислая и хромовокислая медь являются катализаторами реакции окисления сероводорода воздухом — вопрос, который изучался в Теддингтоне. Был рекомендован также хлорофил; он обладает способностью абсорбировать сероводород, однако некоторые исследователи предполагают, что он в основном создает физический барьер [105].

Шикорр разработал простой метод определения способности упаковочной бумаги вызывать коррозию. Кусок бумаги обертывается вокруг стеклянной трубки, а на нее наматывается кусок чистой проволоки, которая до опыта взвешивается; изготовленный таким образом образец помещается в атмосферу с 92%-ной относительной влажностью при 37° С на 4 дня; затем продукты коррозии удаляются и проволока снова взвешивается. Многие типы бумаги практически не вызывают коррозии, однако сильная коррозия возникает, если бумага содержит хлориды в количестве, большем чем 0,05% в расчете на хлористый натрий или при кислотности, определяющейся индикатором конго-рот. Шикорр обнаружил одну бумагу, которая не содержала хлоридов и не была кислотной, однако была коррозионноактивной в связи с большим содержанием в ней сульфатов. Вошенная бумага, как считает Шикорр, обладает хорошими свойствами благодаря ингибирующим веществам, находящимся в воске, а не вследствие предохранения изделия от проникновения паров воды. Фильтровальная бумага, пропитанная шерстяным жиром (из 10%-ного раствора), вызвала заметно меньшую коррозию, чем та же бумага без пропитки. Дальнейшие сведения см. у Шикорра [106].

**Временные защитные покрытия.** Способ защиты металлической поверхности от коррозии промасливанием известен с давних времен, однако не все масла и жиры одинаково пригодны для этой цели. Масла и жиры, содержащие только углеводороды, по-видимому, менее эффективны по сравнению с теми, которые, кроме того, содержат полярные вещества; сырой вазелин обеспечивает лучшую защиту, чем рафинированный, несомненно, благодаря наличию в нем определенных примесей. Ланолин, получаемый из шерстяного жира, однако, более эффективен; он удобен для нанесения в виде раствора в уайт-спирите или нефти; защитные свойства ланолина были приписаны его полярности и ненасыщенности. В присутствии пыли пленка ланолина не должна быть слишком тонкой, в противном случае она будет пробиваться частицами пыли.

12%-ный раствор, наносимый окунанием при температуре 22—24° С, образует пленку, которая защищает сталь в атмосферных условиях средней агрессивности, однако для предохранения в зимних условиях Англии необходимо применять 28%-ный раствор ланолина в уайт-спирите. Спецификация ДЕ2331 и ДТД121Д предусматривает 30—35%-ный раствор [107]. При введении полярных групп в нефтяные продукты их защитные свойства улучшаются. Так называемые нефтяные сульфонаты являются, по-видимому, производными алкидбензосульфоновой кислоты с алкидными и  $\text{SO}_3\text{H}$ -группами, находящимися в пара-положении друг с другом. Улучшение свойств, достигаемое добавкой нефтяного сульфоната натрия или нефтяного сульфоната кальция к обычному вазелину, было выявлено в испытаниях Хора и Смита; они также показали, что вазелин, содержащий 25% ланолина, обеспечивает лучшую защиту, чем простой вазелин, и что дальнейшее улучшение свойств достигается применением шерстяного жира вместо ланолина. Вазелин с высокой температурой плавления обладает немного более высокими защитными свойствами, чем обычные вазелины, однако в этом случае добавка сульфонатов нежелательна. При обсуждении своих результатов Хор и Смит отметили, что для стальных поверхностей, несущих на себе невидимую окисную пленку, защитные свойства обеспечиваются группами  $\text{SO}_3\text{H}$  —  $\text{COOH}$  и —  $\text{OH}$ , тогда как для поверхностей, свободных от окислов, например, при травлении, защиту обеспечивают группы



Адсорбция органического сульфоната (например, кальциевый динонилнафталенсульфонат) изучалась при помощи растворов, содержащих радиоактивные изотопы кальция [109].

Много различных типов временных защитных композиций имеется в продаже, которые дают хорошие результаты во многих различных случаях.

В том случае, когда смазанное изделие может подвергаться неаккуратному обращению, пленка смазки должна обладать твердостью и большой толщиной. Наилучшие смеси для этой цели содержат смолы. Для тонких металлических штамповок покрытие должно быть эластичным. Различные типы смазок описаны в работах [110].

Во многих случаях в составы для временной защиты вводятся ингибирующие пигменты, и они часто повышают их защитный характер; обычно применяется хромат цинка, однако рекомендуется также бихромат натрия или бихромат калия. Трехлетние испытания в открытой атмосфере в Фарнбурге показали, что ланолин, содержащий хромат цинка с нефтью и уайт-спиритом в качестве растворителя, обеспечивает лучшую защиту, чем непигментированный ланолин, под которым происходила коррозия.

Различные композиции применяются разными способами; некоторые наносятся в горячем виде, таким образом пленка затвердевает при охлаждении, тогда как другие наносятся в холодном виде и пленка становится относительно твердой после испарения растворителя. Брошюры, выпускаемые фирмами, часто содержат полезные информации, основанные на практическом опыте. См. также литературу [111].

Некоторые масла играют существенную роль в защите металлов от атмосферной коррозии. Они включают гидрофобные масла, которые служат для удаления прочно удерживающихся капель воды с мокрой металлической поверхности (т. е. с поверхностей, которые промывались водой для удаления грязи). Другой тип включает антикоррозионные эмульгирующиеся масла, упоминаемые как ингибиторы коррозии на стр. 159. Погружение в масляную эмульсию — простая операция, пригодная для мокрых изделий, здесь воз-

можно добавлять в водную фазу ингибирующие химические вещества. В этом случае имеется еще одно преимущество: изделия после погружения в раствор несут на себе пленку смазки, обеспечивающую значительную защиту от коррозии, которая в противном случае может начаться после обработки в результате коррозионной активности пота (см. также стр. 483).

Полезный обзор методов временной защиты для изделий при их хранении и транспортировке со специальными ссылками на Американские спецификации составлен Шикорром [112].

### Прочие ссылки

Кроме книги Хадсона и многих отчетов (стр. 471, 472), слишком краткий, но великолепный обзор по атмосферной коррозии представлен Верноном к его юбилею [113].

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc., 1923—24, **19**, 839; 1927, **23**, 113; U. R. Evans, Trans. electrochem. Soc., 1924, **46**, 247, esp. p. 264; L. R. Luce, Ann. Phys. (Paris) 1929, **11**, 167, esp. p. 198; K. Fischbeck, Z. Elektrochem., 1933, **39**, 316.
2. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc., 1923—24, **19**, 859 (copper, zinc and brass); J. Inst. Met., 1932, **48**, 121 (nickel); L. Kenworthy and J. M. Waldram, *ibid.* 1934, **55**, 247 (tin and Britannia metal); N. D. Pullen and B. A. Scott, Trans. Inst. Met. Finishing 1956, **33**, 163 esp. p. 172 (aluminium and plated surfaces).
3. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc., 1927, **23**, 113; esp. pp. 128, 136.
4. O. B. Ellis, Proc. Amer. Soc. Test Mater., 1949, **49**, 152.
5. G. N. Schramm and E. S. Taylerson, Amer. Soc. Test. Mater., Symposium on Outdoor Weathering of Metals and Metal Coatings, 1934.
6. J. E. O. Mayne, J. Iron St. Inst., 1954, **176**, 143; J. Oil Colour Chem. Assoc., 1957, **40**, 183, esp. p. 185.
7. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc., 1927, **23**, 113, esp. p. 162 (foot—note); 1931, **27**, 255, esp. p. 264; 1935, **31**, 1678, esp. pp. 1681, 1692; Trans. electrochem. Soc., 1933, **64**, 35; J. C. Hudson, Trans. Faraday Soc., 1929, **25**, 176, esp. p. 207; W. S. Patterson and L. Hebb, *ibid.* 1931, **27**, 277; W. S. Patterson and J. H. Wilkinson, J. Soc. chem. Ind., 1938, **57**, 445; 1941, **60**, 42; G. D. Bengough and L. Whitby, Trans. Inst. chem. Eng., 1935, **11**, 176.
8. A. R. Meetham, «Atmospheric Pollution: its origin and prevention» 1956, p. 134 (Pergamon Press); Quart. J. roy. meteorolog. Soc., 1950, **76**, 359, esp. p. 367. J. H. Coste and G. B. Courtier, Trans. Faraday Soc., 1936, **32**, 1198. See also work of Harlow, Whittingham, Keir and others quoted on pp. 468—470.
9. U. R. Evans, Trans. Faraday Soc., 1922—23, **19**, 201.
10. J. T. Crennell, J. appl. Chem., 1958, **8**, 270. See comments by W. H. J. Vernon, *ibid.* 1958, **8**, 469, and by U. R. Evans, Chem. and Ind. (Lond) 1958, p. 681.
11. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta, 1946, **29**, 1801; Chimia 1952, **6**, 3; International Conference on Surface Reactions, Pittsburgh, 1948, p. 212; W. Feitknecht and K. Maget, Helv. chim. Acta 1949, **32**, 1639, 1653, 1667; A. Kleiner, Dissertation (Berne) 1952; H. Ziegler, Dissertation (Berne) 1946.
12. W. H. J. Vernon, J. Inst. Met., 1932, **48**, 121; Chem. and Ind. (Lond.) 1943, p. 314; Nature, 1951, **167**, 1037.
13. L. Kenworthy and J. M. Waldram, J. Inst. Met., 1934, **55**, 247.
14. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc., 1931, **27**, 255, 582. Cf. the results on iron described by W. H. J. Vernon, *ibid.* 1935, **31**, 1678, esp. figs. 9 and 18.
15. W. H. J. Vernon, J. chem. Soc., 1934, p. 1857.
16. U. R. Evans, Chem. and Ind. (Lond.) 1951, p. 710.
17. «Chemistry Research» 1956, p. 18 (H. M. Stationery office). «Forest Products Research» 1955, esp. p. 46 (H. M. Stationery Office); V. E. Rance and H. G. Cole, «Corrosion of Metals by Vapours from Organic Materials», 1958 (H. M. Stationery Office).
18. R. Binaghi, Metaux et Corros., 1949, **24**, 216, esp. p. 222, 712.
19. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc., 1923—24, **19**, 886; 1927, **23**, 159; 1935, **31**, 1668, 1678; Trans. Inst. chem. Eng. 1939, **17**, 171; Korros. Metallsch., 1938, **14**, 213; Chem. and Ind. (Lond.) 1943, p. 314; W. S. Patterson and L. Hebb, Trans. Faraday Soc., 1931, **27**, 277, esp. p. 282. E. L. Evans and E. G. Stroud, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 242.

20. W. H. J. Vernon, Chem. Eng. Group. Soc. chem. Ind., Feb. 5, 1937.
21. W. S. Patterson, J. Soc. chem. Ind. 1930, 49, 203T; F. Canac, C. R. 1933, 196, 51; U. R. Evans, Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 365.
22. F. P. Bowden and W. R. Throssell, Proc. roy. Soc. (A) 1951, 209, 297; Nature 1951, 167, 601. Cf. W. H. J. Vernon, *ibid.* 1951, 167, 1037.
23. J. F. Kayser, Chem. and Ind. (Lond.) 1952, p. 1126.
24. T. Geiger, Schweiz. Arch. angew. Wiss. 1956, 22, 16.
25. G. F. Sharman, Nature, 1944, 153, 621; F. Hargreaves, J. Iron St. Inst. 1952, 171, 47; M. van Loo, D. D. Laiderman and R. R. Bruhn, Corrosion, 1953, 9, 277; W. H. Slabaugh and M. Grotheer, Industr. engng. Chem., 1954, 46, 1014; R. St. J. Preston and B. Sanyal, J. appl. Chem., 1956, 6, 26; A. Bukowiecki, Schweiz. Arch. angew. Wiss. 1955, 21, 165; J. F. Kayser, Metal Treatm. 1952, 19, 111. General discussion in Chem. and Ind. (Lond.) 1952, p. 1126; «Chemistry Research» 1954, p. 18; 1955, p. 18; 1956, p. 17 (H. M. Stationery Office).
26. C. G. T. Prince, J. appl. Chem., 1955, 5, 364. See also J. J. Priestley, Chem. and Ind. (Lond.) 1955, p. 1372.
27. L. A. Moignard, *ibid.*, 1957, p. 1005.
28. A. Dooley and G. Whittingham, Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 354.
29. E. Ll. Evans, Priv. Comm., July 11, 1958.
30. J. W. Cobb, J. W. Wood and E. Parrish, Trans. Instn. Gas Engrs., 1934—35, 84, 246; F. Taylor and J. W. Wood, *ibid.* 1939—40, 89, 339; R. F. Littlejohn and G. Whittingham, J. chem. Soc., 1952, p. 3304; A. H. Raine, Rep. Progress Appl. Chem., 1946, 31, 45, esp. p. 53; J. B. Reed, *ibid.* 1950, 35, 24; esp. p. 33; J. Welsh, Chem. and Ind. (Lond.) 1951, p. 1114; H. G. Pyke, Gas World (London) 1948, 128, 309; G. G. T. Prince, J. appl. Chem. 1955, 5, 364; R. J. Bennie, Corrosion Symposium (Melbourne University) 1955—56, p. 430.
31. L. B. Hunt, Platinum Metals Review, 1957, 1, 74.
32. Platinum Metals Review, 1957, 1, 134.
33. M. Cocks, Proc. phys. Soc. (B) 1954, 67, 238; E. B. Moss, Trans. Soc. Instrum. Tech., 1951, 3, 143; P. Quinn, Metallurgia 1955, 52, 115; A. Keil and C. L. Meyer, Elektrotech. Zeitsch., 1952, 73, 31; A. Keil, Werkst. u. Korrosion, 1952, 3, 263; U. R. Evans, Metal. Ind. (Lond.) 1948, 73, 10.
34. P. Mabb, Corros. Tech., 1956, 3, 217, 232. discussion p. 493.
35. U. R. Evans, J. G. Walford, B. W. Balls and C. Lamond, Trans. Soc. Instrum. Tech., 1955, 7, 123—129; discussion, p. 133.
36. K. G. Compton, A. Mendizza and S. M. Arnold, Corrosion, 1951, 7, 327. See also p. 652.
37. G. Schikorr, Z. Elektrochem., 1937, 43, 697; Arch. Metallk., 1948, 2, 223; R. L. Copson, Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1945, 45, 555.
38. J. C. Hudson, Times Scientific Review, Spring 1953, p. 14; J. C. Hudson, and J. F. Stanners, J. appl. Chem., 1953, 3, 86; G. Schikorr, Arch. Metallk., 1948, 2, 223; 1949, 3, 76; Arch. Eisenhüttenw., 1943—44, 17, 147; Schweiz. Arch. angew. Wiss., 1958, 24, 33. C. J. Regan, Chem. and Ind. (Lond.), 1953, p. 1238.
39. S. R. Craxford, A. Poll and N. J. S. Walker, J. Inst. Fuel, 1952—53, 25, 13. Simon—Carves and Borough of Fulham, British Patent 525, 883, Sept. 6, 1940.
40. A. Parker, J. roy. Soc. Arts 1950—51, 99, 85, esp. p. 100.
41. C. J. Regan, Chem. and Ind. (Lond.) 1953, p. 1238; W. A. Damon, *ibid.* 1955, p. 1268; Sir H. Beaver, *ibid.* 1955, p. 220; G. E. Foxwell, *ibid.* 1955, p. 128; W. Mitchell *ibid.* 1954, p. 102; R. Lessing, *ibid.* 1951, p. 421; N. M. Potter, *ibid.* 1946, p. 218; R. L. Rees, J. Inst. Fuel, 1952—53, 25, 350; P. J. McLaughlin, Weather 1954, 9, 88; R. S. Scorer, *ibid.* 1955, 10, 106; W. C. Turner, *ibid.* 1955, 10, 110; A. R. Meetham, «Atmospheric Pollution: its origin and prevention» (Pergamon Press).
42. K. H. Brinsmead and R. W. Kear, Fuel (London) 1956, 35, 84.
43. H. R. Ambler, and A. A. J. Bain, J. appl. Chem., 1955, 5, 437; H. R. Ambler, Nature 1955, 176, 1082.
44. K. G. Compton, Trans. electrochem. Soc., 1947, 91, 705.
45. H. R. Ambler, Nature 1955, 176, 1082.
46. B. Sanyal and G. K. Singhamia, J. sci. ind. Res. (New Delhi) 1956, 15B, 448.
47. F. L. LaQue, Proc. Amer. Soc. Test. Mater, 1951, p. 495; C. P. Larrabee, Steel 1946, 119, No 11, p. 134; Corrosion 1953, 9, 259.
48. W. H. J. Vernon, Priv. Comm., July 18, 1958.
49. A. Bukowiecki, Schweiz. Arch. angew. Wiss., 1957, 23, 97, esp. p. 103; U. R. Evans and S. C. Britton, J. Soc. chem. Ind., 1930, 49, 173T, esp. p. 178T; J. E. O. Mayne, J. Iron St. Inst. 1954, 176, 140, 143.
50. D. C. Buck, J. Industr. engng. Chem., 1913, 5, 447.
51. J. C. Hudson and J. F. Stanners, J. Iron St. Inst. 1955, 180, 271; F. L. LaQue, Corrosion 1950, 6, 72, esp. p. 76; F. L. LaQue and J. A. Boylan,



- ibid. 1953, 9, 237; C. P. Larrabee, ibid. 1953, 9, 259; H. R. Copson, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1945, 45, 554; A. S. T. M. 1952, Preprint 70; C. Carius and E. H. Schulz, Mitt. Forschungs. Institut Vereinigte Stahlwerke «Über der Einfluss des Kupfers auf den Rostvorgang gekupferten Stahles an der Atmosphäre und in verschiedenen Wassern» (1929); K. Daevs, K. F. Mewes and E. H. Schulz, Korros. Metallsch. 1943, 19, 233; K. Werny and R. Eschelbach, Werkst. u. Korrosion 1950, 1, 16; W. H. J. Vernon, J. Iron. St. Inst. 1950, 165, 290; R. Franks, ibid. 1955, 181, 341. Discussion, ibid. 1957, 186, 94. C. F. Pogacar and E. A. Tice, Corrosion 1951, 7, 76; J. C. Hudson, J. Iron. St. Inst. 1951, 169, 13, 250; B. J. Kelly, Corrosion 1951, 7, 196; H. F. Brown, ibid. 1950, 6, 268.
51. H. T. Shirley and J. E. Truman, J. Iron St. Inst. 1948, 160, 367; discussion by W. H. J. Vernon, ibid. 1950, 165, 290; T. H. Turner, p. 292; S. C. Britton, p. 293.
52. Symposium on atmospheric weathering of corrosionresisting steel 1946 (Amer. Soc. Test Mater.), especially papers by W. O. Binder and C. M. Brown, p. 1, H. A. Grove, p. 18 and W. Mutchler, p. 29.
53. J. C. Chaudhari, Joswa 1957, Vol. 5, No. 1.
54. K. Daevs, Stahl u. Eisen, 1940, 60, 245; J. C. Hudson, Nature, 1953, 172, 499.
55. U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1928, 47, 62T; K. G. Lewis and U. R. Evans, Rep. Iron and Steel Inst. Corr. Comm. 1934, 2, 209; J. P. Chilton and U. R. Evans, J. Iron. St. Inst. 1955, 181, 113; 1957, 185, 497; 1957, 186, 98. N. Collari, Il Calore 1942, No 11; 1946, Nos. 2, 7; 1948, No 11; 1951, No. 7; 1957, No. 4, F. N. Speller «Corrosion causes and prevention» (McGraw—Hill); Corrosion Nov. 1958, p. 98.
56. N. Collari, Il Calore 1957, No 4, especially figs. 1, 2, 3 and 4; J. H. Whitley, J. Iron. St. Inst. 1948, 160, 365, esp. fig. 10.
57. J. C. Hudson, «Corrosion of Iron and Steels» 1940, p. 82 (Chapman and Hall).
58. J. C. Hudson, Trans. Faraday Soc., 1929, 25, 177; J. Inst. Met. 1930, 44, 409.
59. H. R. Copson on 24 metals and alloys, C. J. Walton and W. King on aluminium alloys, E. A. Anderson, on zinc, A. W. Tracy on copper and H. R. Copson on nickel (Special Tech. Pub. 175, (1956).
60. J. L. Kimberley, Corrosion 1957, 13, 385t.
61. W. H. J. Vernon, J. Inst. Met. 1932, 49, 153; J. R. Freeman and P. H. Kirby, Metals and Alloys 1934, 5, 67; G. L. Craig and C. E. Irion, ibid. 1935, 6, 35.
62. W. H. J. Vernon and L. Whitby, J. Inst. Met. 1929, 42, 181; 1930, 44, 389; W. H. J. Vernon, ibid. 1932, 49, 153; 1933, 52, 93; J. chem. Soc. 1934, p. 1853; J. C. Hudson, J. Inst. Met. 1929, 42, 198; C. G. Fink and E. P. Poluskin; Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. 1936, 122, 90; H. Stäger, Korros. Metallsch. 1935, 11, 73, esp. p. 87.
63. S. Baker and E. Carr, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 1332, esp. p. 1334.
64. J. F. S. Jack (Museums J. 1951, 50, 231); J. W. Martin (Ministry of Works, Tech. Paper 12, 1949); A. Lucas, «Antiques» (Arnold) 1924, p. 80; H. J. Plenderleith, «The Conservation of Antiquities and Works of Art» (Oxford University Press).
65. D. H. Thompson, A. W. Tracy and J. R. Freeman, «Corrosion of copper: results of 20 years tests», A. S. T. M. 1955; A. W. Tracy, Corrosion 1951, 7, 373.
66. G. Schikorr in his section of «Passivierende Filme und Deckschichten» 1950, p. 231 (Editors: H. Fischer, K. Hauffe and W. Wiederholt; publisher, Springer) and in a report on «Blech in Konstruktion u. Festigung» Jan. 17, 1956; also Z. Electrochem. 1936, 42, 107; 1937, 43, 697; Korros. Metallsch. 1941, 17, 305; Metalloberfläche 1947, 1, A115; 1958, 12, B33 (the latter paper dealing with the rusting of cast iron); Schweiz. Arch. angew. Wiss., 1958, 24, 33.
67. H. P. Godard, Engineering Journal (Montreal) 1953, 36, 844.
68. W. J. Cotton, Corrosion, 1955, 11, 469t.
69. E. Fischer and H. Vosskühler, Aluminium 1957, 33, 606; F. C. Porter, Corros. Prev. and Control, May 1959, 6, pp. 36, 41.
70. W. D. Clark, J. Inst. Met., 1955—56, 84, 33.
71. C. Panzeri J. Inst. Met. 1938, 63, 15; Korros. Metallsch. 1939, 15, 24; C. Panzeri and A. Gragnani, Aluminium 1954, 23, 627.
72. P. Brenner, F. E. Fallor and E. Höffler, Aluminium, 1956, 32, 6, 64.
73. S. G. Clarke, Priv. Comm., June 5, 1958.
74. F. E. Jones, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 1050, 1435; E. L. Evans, p. 1436; R. W. Nuttall, p. 1436.
75. E. I. Brimelow, «Aluminium in Building (Macdonald); S. G. Clarke, Priv. Comm., June 17, 1958.
76. C. J. Walton, D. O. Sprowls and J. A. Nock, Corrosion 1953, 9, 345; W. W. Binger, R. H. Wagner and R. H. Brown, ibid. 1953, 9, 440; C. J. Wal;

- ton, F. L. McGeary and E. T. Englehart, *ibid.* 1957, 13, 807t; C. J. Walton and W. King, *Amer. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Pub.* 175 (1955). Cf. U. R. Evans, *J. Inst. Met.* 1952—53, 81, 738; F. A. Champion, p. 739.
77. E. H. Laithwaite and E. W. Skerrey, *J. appl. Chem.*, 1957, 7, 216.
78. E. M. J. Mulders, W. G. R. de Jager and J. W. Boon, *Meaatinstituut T. N. O.*, 4e Aflevering, Publicatie 25d (1957).
79. R. S. Hutton and R. Seligman, *J. Inst. Met.* 1937, 60, 67; G. H. Friese-Greene, *Light Metals* 1947, 10, 508. *Research* 1953, 6, 124.
80. J. S. Forrest and J. M. Ward, *J. Instn. elect. Engrs.* 1954, 101, 271; see discussion by P. J. Ryle, E. W. Skerrey, A. M. Evans, J. Hérenghuel, U. R. Evans and others. F. A. Champion and E. W. Skerrey, *Light Metals* 1952, 15, 286; J. Hérenghuel, *Métaux et Corros.* 1948, 23, 242. Instructive pictures of external and internal corrosion in overhead conductors are provided by J. A. Airey, *Corr. Prev. Control* April, 1958, 5, p. 44.
81. T. H. Turner, letter of Dec 3, 1956; Chief Mechanical Engineer, London Transport Executive, letter of Jan. 27, 1958; see also W. J. Hair, *Corros. Tech.* 1956, 3, 8, esp. p. 11.
82. M. Whitaker, *Metal Ind. (Lond.)* 1952, 80, 183, esp. pp. 248, 263. P. Brenner and W. Roth, *J. Inst. Met.* 1948, 74, 159; F. C. Porter, «Symposium on the Protection of Motor Vehicles from Corrosion», *Soc. chem. Ind.* 1958, p. 64, esp. fig. 4 and Tables II, IY and Y.
83. H. P. Godard, *Corrosion* 1955, 11, 542t; P. Brenner and G. J. Metcalfe, *J. Inst. Met.* 1952—53, 81, 261, discussion p. 738; M. Reinhart and G. A. Ellinger, *Corrosion*, April 1956, General News Section, p. 84; G. H. Friese-Greene, *Light Metals* 1947, 10, 508; E. E. Pool, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1954, p. 957; J. Hérenghuel, *Métaux et Corros.* 1948, 23, 242. *Aluminium* 1957, 33, 441.
84. Magnesium Electron, Ltd., U. K. Patent Application 25, 725/55 dated Sept. 8, 1955.
85. J. C. Hudson and F. Wormwell, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 1078; P. E. Halstead, p. 1132.
86. W. E. Ballard and others, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1954, p. 957; J. C. Hudson, *ibid.* 1954, p. 640; *Times Science Rev.* Spring 1953, p. 14; H. T. Rudolf, *Corrosion* 1955, 11, 347t.
87. N. L. Dolbey, *The Engineer*, 1956, 201, 636.
88. *Nat. Buiding Studies Spec. Rep.* 16 (1953) (H. M. Stationery office) S. G. Clarke and R. St. J. Preston, *The Builder*, 1949, 177, 332.
89. H. N. Boas, *Corrosion Symposium (Melbourne University)* 1955—56, p. 511.
90. F. Wormwell and G. Butler, *J. Inst. Heating and Ventilating Engrs.* 1955—56, 23, 461; F. L. LaQue, *Corrosion* 1957, 13, April, N. A. C. E. News Section, p. 84.
91. E. L. Evans and E. G. Stroud, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 242, esp. p. 245; S. G. Clarke and E. E. Longhurst, *Selected Government Reports* 1951, no. 29, p. 127; S. J. Eisler and H. L. Faigen, *Corrosion* 1954, 10, 237; K. J. Collins, *Brit. J. industrial Med.* 1957, 14, 191. J. J. Ferrigi, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 280; G. Schikorr, «*Korrosion VIII*», 1954—55, p. 29.
92. F. L. LaQue, *United Nations Scientific Conference on the Conservation and Utilization of Resources* 1949, Vol. II, p. 227. A. Bukowiecki, *Schweiz. Arch. angew. Wiss.* 1957, 33, 97.
93. S. J. Duly, *J. Soc. chem. Ind.* 1950, 69, 304.
94. *Corros. Tech.* 1954, 1, 91.
95. P. T. Gilbert and S. E. Hadden, *J. Inst. Met.* 1950—51, 78, 47; R. A. Neish, *Corrosion*, 1954, 10, 440; K. Daves, *Draht* 1957, 8, 334.
96. F. G. Jaubert, *C. R.* 1949, 228, 826.
97. J. E. Foley, *Corros. Mat. Prot. Sept.* — Oct. 1947, p. 6; D. W. Harbour, *Corr. Prev. Control* 1954, 1, 288; J. Feasey, *ibid.* 1954, 1, 418.
98. G. C. Wells, *Corros. Mat. Prot. Sept.* — Oct. 1948, p. 4.
99. H. Netz, *Werkst. u. Korrosion* 1953, 4, 2.
100. R. B. Turnbull, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 446, esp. p. 448.
101. W. H. J. Vernon, *J. roy. Soc. Arts.*, 1948—49, 97, 578, esp. p. 603; E. G. Stroud and W. H. J. Vernon, *J. appl. Chem.* 1952, 2, 178; H. L. Bennist, *Research* 1952, 5, 424; H. R. Baker, *Industr. engng. Chem.* 1954, 46, 2592; C. A. Rhodes, *Corros. Prev. and Control* 1957, 4, No. 4, pp. 37, 42; A. Wachter, T. Skei and N. Stillman, *Corrosion* 1951, 7, 284; W. Paul, *Werkst. u. Korrosion* 1956, 7, 189. «*Chemistry Research*» 1951, p. 28; 1952, p. 23; 1953, p. 17; 1954, p. 19; 1955, p. 18; 1956, p. 19 (H. M. Stationery Office).
102. W. H. J. Vernon, *J. Soc. chem. Ind.* 1947, 66, 137, esp. p. 139; «*Chemistry Research*» 1938—46, p. 17 (D. S. I. R.).
103. G. W. Walkiden, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 656.
104. E. G. Stroud and W. H. J. Vernon, *J. appl. Chem.* 1952, 2, 166, 173. Discussion at Birmingham on packaging and storage, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 656; especially papers by E. L. Evans and E. G. Stroud (*ibid.* 1957, p. 242), J. J. Ferrigi (p. 280), F. A. Paine (p. 288) and R. B. Turnbull (p. 466). The general treatment

of «Corrosion in Packaging» a Supplement to «Corrosion Prevention and Control» 1956, 3, April, pages Siii to Sxiv.

105. «Chemistry Research» 1955, pp. 18—20; 1957, p. 17 (H. M. Stationery Office).  
L. L. F. Deadman, Chemical Products 1955, 18, 223.

106. G. Schikorr, Werkst. u. Korrosion 1953, 4, 81; «das Papier» 1953, 7, 18; 1954, 8, 431; 1956, 10, 142.

107. «Chemistry Research» 1956, p. 19 (H. M. Stationery Office).

108. T. P. Hoar and G. C. Smith, J. Inst. Petroleum, 1950, 36, 448;  
cf. E. J. Schwoegler and L. U. Berman, Abstract, Met. Abs. 1955, 22, 1180.

109. S. L. Eisler, D. Bootzin and A. Harrison, Corrosion 1954, 10, 343.

110. G. T. Dunkley, Sheet Met. Ind. 1950, 27, 599.

111. Symposium on Temporary Protectives, J. Inst. Petrol. 1950, 36, No. 319, p. 422;  
No. 320, p. 475, «Chemistry Research» 1956, p. 19 (H. M. Stationery Office).

112. G. Schikorr, Werkst. u. Korrosion 1955, 6, 9; Metalloberfläche 1955, 9, A84,  
A104.

113. W. H. J. Vernon, Chem. and Ind. (Lond.) 1943, p. 314; J. roy. Soc. Arts  
1948—49, 97, 578, 593, esp. pp. 584, 602.

---

## ГЛАВА XIV

# ЗАЩИТА КРАСКАМИ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

### ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

**Применяемая терминология.** Композиции, наносимые на металлическую поверхность в жидком виде и образующие при последующем затвердевании пленку, обычно называются красками. Этот термин применяется по отношению к композициям, создающим непрозрачные пленки, которые обычно окрашены; непрозрачность (или цвет, или непрозрачность и цвет) обычно получается за счет присутствия очень мелкого порошка или пигмента, хотя в некоторые черные краски на основе битумов и смол вещества такого рода специально не вводятся. Композиции с содержанием смолистых веществ без пигментов часто называются политурами и лаками. Эти термины применяются вообще однозначно, однако некоторые авторитеты считают, что слово лак должно применяться для пленок, которые сохнут за счет адсорбции кислорода, а политура к тем, которые высыхают за счет испарения растворителя.

**Экономика окраски.** Большая часть расходов, связанных с коррозией, складывается из стоимости окраски, и эти расходы увеличиваются в связи с необходимостью перекраски изделий через определенные промежутки времени.

Промежутки времени между повторными окрасками, а также относительная стоимость краски и процесса ее нанесения весьма различны в различных странах.

Рассмотрим случай, где перекраска необходима каждые 3 года. Если можно было бы увеличить продолжительность времени между перекрасками, например, до 4 лет, то получилась бы большая экономия среднегодовых расходов, поскольку стоимость рабочей силы, используемой для окраски обычно превышает стоимость краски; было бы более экономичным приобретать дорогостоящую краску, если при этом есть уверенность в том, что это даст возможность увеличить срок службы изделия на год. Поскольку потребитель обычно имеет только сведения поставщика о поведении тех или иных красок, он часто затрудняется в проведении точной калькуляции затрат; в настоящее время имеются, однако, ценные сведения по этому вопросу, представленные незаинтересованными высококвалифицированными исследователями. Поэтому в настоящее время потребители, особенно при экономических затруднениях, должны серьезно рассмотреть вопрос о применении лучших лакокрасочных материалов, которые, несмотря на их более высокую стоимость, дадут большое снижение годовых затрат.

Среднегодовой расход ( $C$ ) на ремонт зависит от интервала времени ( $t$ ) между окрасками, стоимости краски и других материалов ( $M$ ), применяемых в каждом отдельном случае, и стоимости труда ( $L$ ), включая затраты на постройку лесов, подготовку поверхности, нанесение краски и все непредвиденные расходы, связанные с перерывами в нормальной работе.

Необходимо рассчитать  $\Delta M$  или максимальное увеличение  $M$ , которое можно оправданно принять, если при этом промежуток времени между окрасками увеличивается от  $t$  (до  $t + 1$ ) лет; все величины меньшие, чем  $\Delta M$ , характеризуют тогда финансовую выгоду, а величины большие, чем  $\Delta M$ , — потери; при значениях  $\Delta M$ , при которых расходы остаются постоянными,

$$\frac{M + L}{t} = \frac{(M + \Delta M) + L}{t + 1}$$

или

$$\Delta M = \frac{M + L}{t} = C.$$

Другими словами выгодно заплатить лишнюю сумму за краску и материалы (меньшую чем общую сумму годового расхода), если при этом будет достигнуто увеличение срока службы изделия. В этой калькуляции не учитываются накладные расходы; их можно легко учесть, однако в нормальных условиях это практически не изменит положения.

В 1934 г. Блум указал, что в швейцарской электропромышленности периоды времени между окрасками были равны 10 годам и стоимость окраски была в 5—6 раз больше стоимости лакокрасочного материала. Отсюда можно написать следующие условия:

$$t = 10; L = 5M; \Delta M = C = 6M/10.$$

Поэтому в Швейцарии было выгодно увеличить расход на краску и материалы примерно на 60% при условии, если при этом срок службы увеличится с 10 до 11 лет [1].

В Великобритании  $t$  значительно ниже, будем считать 3 года. Если для простоты расчета мы сохраним  $L$ , равное  $5M$ , то получим  $\Delta M = C = 6M/3$ . В этом случае оправданным будет увеличение расходов на материал до 200%, если при этом промежутки времени между окрасками смогут быть увеличены с 3 до 4 лет. Если  $L = 3M$  — минимально возможная величина, по данным Фанкатта и Хадсона, увеличение расхода на краску на 133% будет выгодным [2].

Политика увеличения разовых затрат для получения в конечном итоге экономии, возможно, более приемлема в настоящее время, чем была тогда, когда Блум производил свои расчеты. Однако и сейчас можно найти людей, говорящих, что «расходы на ремонт очень высоки; давайте пробовать и находить более дешевую краску».

Инженерная попытка определения стоимости окраски дана в работе [3].

В связи с высокой стоимостью труда экономия зависит от возможности уменьшения числа слоев. Герман указывает на необходимость создания красок, дающих более толстые покрытия, свободные от дефектов. Он указывает на важность получения большей вязкости и рекомендует решить проблему применением гелевидных растворителей, возможно содержащих алколяты алюминия [4].

Это, по-видимому, здравое мнение; некоторые из синтетических красок на рынке дают более тонкие покрытия, чем старые, давно применяемые масляные краски. Такое воззрение на толщину покрытия как на единственно обоснованный метод увеличения защитных свойств вызывает у автора сомнения (см. ниже, стр. 533).

**Методы нанесения краски.** Металлические поверхности могут покрываться краской: при помощи кисти, распылением, окунанием или наливом.

Нанесение краски на поверхность в виде облака мелкодисперсных частиц при помощи пульверизатора уменьшает трудоемкость. Краска хорошо ложится в углублениях, которые трудно покрасить кистью; процесс окраски

пульверизатором металлической поверхности не следует проводить рано утром до испарения росы с влажной поверхности металла; рабочий, производящий окраску кистью, обычно эмульгирует большую часть этой пленки влаги, и вода, входящая в краску в виде мелких частиц, в конечном итоге достигает наружной поверхности и испаряется. Некоторые краски, которые пригодны для окраски кистью, не пригодны для окраски распылителем, и в этом случае становится необходимым добавлять больше разбавителя, чем это вообще рекомендуется. При окраске распылением большое количество краски, вылетающей из сопла распылителя, не достигает окрашиваемого изделия.

В некоторых случаях применяется метод окраски в электростатическом поле, при котором распыленные частицы направляются на изделие при помощи сильного электростатического поля. Различные сведения по методам окраски распылением можно найти в работе [5].

Покрытие окунанием всего изделия в ванне с краской вызывает опасения, что углубления могут оказаться непокрытыми и, кроме того, не все лакокрасочные композиции пригодны для такого метода нанесения. То же самое относится к методу нанесения краски наливом на поверхность, подлежащую окраске.

### МЕХАНИЗМ СУШКИ

**Общие положения.** Краска, политура и лак наносятся в жидком виде и, высыхая, становятся твердыми. Высыхание может происходить в результате одного из четырех типов физических или химических изменений: 1) затвердевания при охлаждении; 2) испарения растворителя; 3) абсорбции кислорода из воздуха в сочетании с процессами полимеризации или конденсации, которые протекают либо медленно при комнатной температуре, как например для красок с естественной воздушной сушкой, либо быстро при повышенных температурах, как например для красок горячей сушки 4) полимеризации или конденсации без абсорбции кислорода (как указано на стр. 498), имеет место только для небольшого числа лаков горячей сушки, содержащих бутиламиносмолы.

**Методы отверждения.** Для нанесения защитных покрытий на трубы они часто погружаются в горячую черную смесь на основе каменноугольной смолы или битума. Состав композиции подбирается с таким условием, чтобы она была достаточно жидкой при температуре нанесения и твердой при комнатной температуре; труба находится в разогретой смеси до тех пор, пока она не примет температуры композиции после чего вынимается; покрытие затвердевает при охлаждении. Аналогичные горячие композиции наносятся кистью — метод, применяемый для покрытия корпусов мелких судов.

**Метод испарения.** Возможно также растворять вещество, составляющее пленку в летучей жидкости, и наносить этот раствор на металлическую поверхность распылением или кистью; на поверхности после испарения растворителя остается твердая пленка. Такие пленки тоньше и меньше защищают чем те, которые получают из горячей смеси, однако они часто имеют лучшее сцепление с поверхностью; если хотят применять горячую смесь, полезно сначала получить на поверхности тонкую пленку, сохнущую при испарении, которая будет служить грунтом для горячего покрытия. Многие краски и лаки, основанные на пластмассах и смолах, высыхают за счет испарения растворителя.

Наиболее ранними лаками такого типа были растворы нитроцеллюлозы в амилacetате или других растворителях, при помощи которых любители легко создавали на поверхности гладкие цветные или прозрачные покрытия. «Целлюлозная отделка» одно время была широко принята в автомобильной промышленности, однако этот термин скоро стал применяться не по назначению. Более важное значение для коррозионистов имеют краски на вини-

ловой основе. Полистирол, в частности, может быть растворен в ксилоле или других растворителях для создания либо светлого лака, или пигментированной краски; может быть использовано большое число пигментов, но благоприятные свойства полистирола заключаются в том, что он допускает введение большого количества металлического цинка в качестве пигмента, не становясь при этом слишком вязким для нанесения — этот вопрос обсуждается в следующей главе.

Почти во всех случаях вводится пластификатор — органическое вещество, имеющее более высокую температуру кипения, чем растворитель, который остается в пленке после испарения растворителя. Без пластификатора краски или лаки, основанные на пластмассах или синтетических смолах, могут во многих случаях быть слишком хрупкими, однако механизм действия пластификатора представляет собой вопрос, по которому были высказаны различные мнения. Некоторые считают, что молекулы пластификатора занимают ключевые положения во внутренних пустотах, которые в противном случае действовали бы как концентраторы напряжений, либо заполняют пустоты целиком, или, по крайней мере, скругляют их острые грани, которые могут являться опасными точками. Другие предполагают, что пластификаторы действуют как внутренняя смазка, обеспечивающая пленке возможность деформироваться при напряжениях, а не ломаться. Полезность диоктилфталата как пластификатора для виниловых композиций была приписана нелинейности структуры молекулы. Возможно, что одной из функций пластификатора является уменьшение числа связей между цепочками, которые не зависят от первоначальных валентных связей. Это мнение защищают Стикней и Чейнн [6].

**Метод окисления.** Все масляные краски сохнут при абсорбции кислорода из воздуха. Высыхающие масла содержат глицериды ненасыщенных кислот, которые менее стабильны, чем соответствующие насыщенные соединения, хотя предположение о том, что кислород абсорбируется на двойных связях и служит для соединения между собой молекул, в настоящее время отброшено. Тем не менее, возможно, что молекулы все же соединяются вместе и образуют трехмерную структуру, в которой подвижность исходных молекул теряется, в результате чего обычно жидкая пленка становится твердой.

Пленка льняного масла без добавок, нанесенная на поверхность распылением и выставленная на воздух, в конечном итоге затвердевает, однако этот процесс очень длительный.

Если в пленке присутствует добавка металла, который может иметь несколько степеней окисления, то высыхание значительно ускоряется. Такими металлами являются марганец и кобальт.

Процесс сушки может быть еще ускорен при повышении температуры.

Одно время изделия, на которые было нанесено покрытие обычно распылением, помещались в сушильную печь; теперь экономия во времени может быть достигнута применением радиационного нагрева; вместо 0,5—2 час. в печи достаточно 4—6 мин. радиационного нагрева. Этот метод имеет еще и другие преимущества: радиация направляется точно на те места, на которых она необходима, и пленки лаков горячей сушки могут быть нагреты до нужной температуры быстро, без большого нагрева всего металла; это представляет большое преимущество при покрытии таких металлов (некоторых алюминиевых сплавов), которые при температуре, необходимой для полимеризации или конденсации, подвергаются нежелательным изменениям механических свойств; для покрытия таких материалов желательно выбирать лаки горячей сушки, которые затвердевают при сравнительно низкой температуре. Процесс радиационного нагрева описан в работе [7].

Краски воздушной сушки и лаки горячей сушки часто содержат синтетические смолы, модифицированные таким образом, чтобы они были совместимы с маслом.

Масляные краски дают хорошую защиту только тогда, когда они правильно выбраны и нанесены [8]. См. также стр. 513.

**Конденсация без абсорбции кислорода.** Некоторые полимеры, основанные на карбамидных смолах, сохнут по механизму, отличающемуся от того, который имеет место в льняном масле. Они применяются для холодильников и стиральных машин, но не представляют большого интереса для коррозионистов. Детально см. работу [9].

**Компоненты масляной краски.** Масляная краска состоит из четырех основных составляющих, хотя изготовители красок часто добавляют еще другие вещества, такие, как смолы, металлические мыла для придания краскам определенных физических свойств; основными составляющими являются: высыхающее масло, сиккатив, пигмент и разбавитель.

1. Из высыхающих масел наиболее важными являются льняное и тунговое масла. Сырые масла обычно обрабатываются перед введением в краску. При нагреве льняного масла с сиккативами получается натуральная олифа, тогда как длительный нагрев без сиккатива в закрытых сосудах без доступа воздуха приводит к полимеризации и образованию литографской олифы. При продувании воздуха через нагретое масло без сиккатива, получается окисленное масло, богатое полярными группами типа ОН. Тунговое масло отличается от льняного масла тем, что оно имеет две прочные двойные связи —  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ . Характер двойных связей определяет его исключительно хорошее высыхание. Тунговое масло, однако, не так важно в настоящее время, как несколько лет назад, так как изготовители в настоящее время предпочитают дегидрированное касторовое масло, также содержащее двойные связи. Касторовое масло состоит в основном из глицеридов оксиолеиновой кислоты, и при удалении ОН и Н (дающих воду) из оставшихся атомов углерода образуется дегидрированное масло. Следует указать, что даже льняное масло при нагреве сначала до  $290^\circ \text{C}$  в атмосфере азота и затем до температуры  $180-200^\circ \text{C}$  в присутствии двуокиси серы приобретает (аналогично тунговому маслу) свойство быстро высыхать; двойные связи находятся в сопряженном положении [10].

2. Сиккативом обычно является нафтенат или линолеат марганца, свинца или кобальта. Были использованы также соли церия, но неудачно [11]. В некоторых красках могут одновременно присутствовать все три металла, поскольку они влияют на процесс высыхания по-разному, как объяснено ниже. Несомненно, металл в сиккативе окислен кислородом воздуха до высшей стадии окисления и поэтому отдает свой кислород глицеридам. 50 лет назад в качестве сиккативов применялись окислы или неорганические соли металлов, но позже было установлено, что присутствующие смеси солей различных жирных кислот (как глицеридов) в льняном масле хорошо распределяются и улучшают процесс его высыхания. В последнее время стали применяться другие органические соли этих трех металлов, в частности нафтенаты<sup>1</sup>.

Количество необходимого сиккатива очень мало; например, в красках, применявшихся в испытаниях Коррозионного комитета железа и стали, содержание сиккатива в белых и красных свинцовых красках составляло 0,05% свинца и 0,03% марганца. Применяются также «октоаты» (соли 2-этилгексокислоты) [12].

<sup>1</sup> Побочный продукт рафинирования нефти, обычно известный под названием нафеновой кислоты, в действительности является смесью кислот, в основном производных от соединений, содержащих цепочки из пяти углеродных атомов, соединенных с группой  $\text{COOH}$ ; «нафтенаты» указанных трех металлов (смеси солей) показали свою пригодность в качестве сиккативов.



Различные сиккативы, по-видимому, ускоряют различные стадии процесса; кобальт ускоряет окислительную стадию, а не последующую полимеризацию, тогда как свинец оказывает существенное влияние на последнюю. Это, несомненно, объясняет, почему смесь сиккативов необходима для получения лучших результатов. Установлено, что слишком большое количество кобальтового или марганцевого сиккатива вызывает затвердевание краски с поверхности и образовавшаяся пленка может мешать испарению растворителя или разбавителя; с свинцовым сиккативом этого не происходит.

Время высыхания краски зависит в равной степени от пигмента и от растворителя масла. При применении некоторых пигментов оно значительно увеличивается при хранении краски. Герман установил, что время высыхания литографской олифы, содержащей 0,08% кобальта в качестве сиккатива, изготовленной за 4 дня до употребления, лежит в пределах от 6 до 9 час. при всех испытанных пигментах; однако после 6 мес. хранения время высыхания белых свинцовых красок остается неизменным и равно 6—6,5 час. а для желтых красок с окислами железа возрастает до 30 час. и до 100 час. для сурьмяных белил; это разрушение обычно относят за счет исчезновения сиккатива либо за счет абсорбции его частицами пигмента, или за счет его осаждения [13].

3. Соответствующий пигмент выбирается для обеспечения антикоррозионных свойств, как например свинцовый сурик или плумбат кальция, но существуют другие пигменты, как например окислы железа или титана, которые не обладают свойствами ингибиторов коррозии как таковых, однако могут оказывать действие другим путем: либо уменьшая водопроницаемость, или для случая различных модификаций титана увеличивая опасность меления (стр. 506). Выбор пигмента для различных целей рассматривается ниже, но здесь можно сделать ссылку на работу по исследованию пигментов при помощи электронного микроскопа в сухом виде и распределенных в пленке краски [14].

4. Разбавитель обычно необходим, потому что простые смеси масла и пигмента могут быть слишком густыми для удобного нанесения. Добавка летучей жидкости, которая испаряется после напыления пленки, создает краску необходимой консистенции.

В настоящее время обычно применяется уайт-спирит — нефтяная фракция, кипящая при температуре несколько более высокой, чем бензин. Терпентин также одно время использовался как разбавитель, хотя и более дорогой, чем уайт-спирит; считают, что он является лучшим растворителем для свинцовых мыл, образующихся в свинцовых белилах. Сольвент-нафта может служить разбавителем для некоторых красок. Преимущества применения смеси разбавителей рассматриваются в работе [15].

## ТЕОРИЯ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ КРАСОК

**Причины защитного действия.** Многие до сих пор верят в то, что функция пленки краски заключается в том, чтобы исключить попадание на поверхность металла воды и кислорода, необходимых для ржавления. Однако пленки краски и лака совсем не столь непроницаемы для воды и кислорода, как это обычно считают. Данные из разных источников, удобно подобранные Мэйном, показывают, что скорости, с которыми вода и кислород могут проходить через пленку краски или лака (считая, что они расходуются на металл сейчас же по мере их поступления), достаточны для протекания процесса ржавления с такой же скоростью, с которой он протекает на неокрашенной поверхности стали, помещенной в промышленной атмосфере. Некоторые исследователи считают сомнительным, что опыты, проведенные Мэйном, действительно характеризуют проницаемость лакокрасочной пленки в том виде, в котором она находится на металле, однако, возможно, он прав.

говоря, что «пленки краски настолько проницаемы для воды и кислорода, что они не могут затормозить коррозию, предотвращая попадание воды и кислорода к поверхности металла». Читатели должны ознакомиться с исследованиями Мэйна и исследовательскими работами, на которые сделаны ссылки [16].

В других работах рассматривается вопрос о прохождении воды и других веществ через краски, состояние воды в краске и влияние пигментирования на проницаемость [17].

Цель окраски заключается в предотвращении начала коррозионного процесса, а не в замедлении коррозии, уже начавшейся в какой-либо точке; возможно, что мы меньше заинтересованы в вопросе скорости коррозии, чем в вопросе вероятности коррозии. Если с этим можно согласиться, то можно считать целесообразным применять пленку краски, проницаемую для кислорода, поскольку кислород снижает вероятность коррозии (стр. 131).

Как только ржавление на окрашенной поверхности началось, его остановка становится практически безнадёжной. Если, однако, проницаемость для кислорода можно считать благоприятным фактором, то проницаемость для воды, напротив, является неблагоприятным. Краска, которая может поглотить много воды, по-видимому, скорее обеспечивает условия для возникновения коррозии, чем та, которая поглощает мало воды, поскольку вода может способствовать подаче кислорода. Независимо от того, является ли это основной причиной или нет, но те типы пигментов, которые уменьшают водопоглощение, значительно увеличивают срок жизни краски. Это четко показано в работе мисс Брашер на красках, изготовленных добавкой различных пигментов к пленкообразующему, состоящему из тунгового масла и эфира гарпиуса. Если построить график количества поглощенной воды — время, необходимое для разрушения слоя краски в лабораторных опытах, то все точки ложатся на одну кривую. Нельзя быть уверенным, что те же самые результаты будут получены со всеми растворителями, но результаты, однако, показывают, что высокое водопоглощение несовместимо с длительным сроком жизни краски [18].

В некоторых случаях требуются специальные антикоррозионные краски. Например, в тех случаях, когда краска содержит хроматный пигмент, обладающий заметной растворимостью, то вода, проникающая через слой краски, становится неактивной, так как хроматы — эффективные ингибиторы (глава V). В других случаях ингибитор может образоваться за счет реакции, происходящей внутри пленки краски; в масляных красках, пигментированных свинцовыми или цинковыми пигментами (окислы или основные соли), образуются свинцовые или цинковые мыла, и хотя они сами по себе не являются ингибиторами, но они образуют ингибирующие соединения при своем распаде. Оба эти случая рассматриваются ниже в этой главе (стр. 501, 502), тогда как процесс катодной защиты красками, содержащими металлические пигменты, рассматривается в следующей главе (стр. 563). Однако известно, что краска, содержащая только инертные пигменты и не способная защищать металл вышеуказанными двумя путями, может, тем не менее, значительно отдалять начало коррозии изучаемого металла и, возможно, замедлять ее. Причины, почему это происходит, рассматриваются ниже.

**Защита за счет замедленного движения ионов.** Мэйн описывает антикоррозионное действие «инертных пигментов» (т. е. таких, которые не содержат в которых не образуются ингибитивных веществ) с низкой ионной проводимостью. В табл. 18 приводятся некоторые собранные им данные, которые показывают, что диффузия хлористого натрия в некоторых случаях протекает очень медленно, тогда как скорость диффузии воды большая [19].

Опыты, проведенные Мэйном на пленках полистирола, льняного масла и лаках из кумаронового-тунгового масла, показывают, что через пленку

Таблица 18

Диффузия хлористого натрия и воды через пленки, выраженная в  $\text{г/см}^2/\text{год}$  (Мэйн)

Состав пленки	Хлористый натрий	Вода
Лак из алкидной смолы . . . . .	0,000040	0,825
Лак из фенольной смолы . . . . .	0,000004	0,717
Поливинилбутираль . . . . .	0,000002	0,897
Полистирол . . . . .	0,000192	0,485

с трудом проникают анионы; считают, что если материал пленки содержит ионизирующиеся группы, такие как —  $\text{COOH}$  (которые могут присутствовать даже в полистироле), пленка может приобрести заряд, отрицательный по отношению к воде, в результате чего продвижение анионов тормозится и создаются затруднения к проникновению электролита к поверхности металла. Детально см. работу Мэйна [20].

Если поместить железо, покрытое полистиролом, в морскую воду, то на некоторых точках быстро возникают выпуклые очажки ржавчины (по-видимому, аноды), тогда как большие пузыри, заполненные сильно щелочной жидкостью (с концентрацией  $\text{NaOH}$  выше нормальной), возникают на других участках (очевидно, катодах). Можно предположить, что ток на этих точках переносится внутрь пленки ионами  $\text{Na}^+$ . Если, однако, пленку сделать положительной по отношению к воде, добавляя к полистиролу амины с длинной цепочкой, то погружение в морскую воду вызывает образование пузырей, заполненных солями железа; здесь ток переносится ионами  $\text{Cl}^-$ , а пленка становится непроницаемой для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [21].

Возможно, наиболее интересным является случай, когда электролит является ингибитором. Мэйн нашел, что непокрытое железо в разбавленной щелочи остается блестящим и неизменным; если же железо покрыто полистиролом и затем помещено в щелочную жидкость, то на железе появляется ржавчина, это указывает на то, что через пленку прошла только вода, а не ингибирующий ион  $\text{OH}^-$ .

Диффузия водяных паров через полимеры подчиняется закону Фика в случае поливинилацетата и не подчиняется ему в случае поливинилового спирта; этот вопрос рассматривается в работе [22]. Прохождение ионов через мембрану рассматривается в работе [23].

В большинстве случаев лакокрасочные пленки, которые обладают высоким электрическим сопротивлением, при погружении в морскую воду показывают лучшую коррозионную стойкость, чем те, которые обладают низким сопротивлением, и на этом основано большое количество методов электрохимической оценки качества пленок. Не все методы одинаково хороши, но можно сослаться на некоторые из них [24].

**Защита пассивирующими пигментами.** Для того чтобы пассивирующий пигмент обладал хорошей эффективностью, он должен быть достаточно хорошо, но не слишком сильно, растворимым. Хромат натрия, введенный в краску, будет, несомненно, эффективным для защиты от коррозии на открытом воздухе до тех пор, пока он будет присутствовать в краске; однако он быстро вымывается дождем. Хромат свинца не будет защищать от коррозии с самого начала. Однако хроматы со средней растворимостью могут с успехом предохранять от коррозии как в начале испытания, так и в течение длительного периода после начала испытания. Мэйн нашел, что вода, находившаяся в контакте с хроматом цинка в течение 14 дней, становится практически коррозионно-неактивной по отношению к железу; потеря веса железа, частично погруженного в эту воду на 102 дня, была менее  $\frac{1}{100}$  от потери

веса, получающейся, если вода не находилась в контакте с хроматным пигментом. При контакте с хроматом свинца (нормальным или основным) вода не становилась коррозионно-неактивной; возможно, что антикоррозионное действие, оказываемое пигментом из хромата свинца в масляных красках, может быть приписано продуктам распада свинцовых мыл (стр. 503), а не присутствующему хромату [25].

Хроматы представляют собой большую группу соединений, так как некоторые металлы образуют несколько хроматов, отличных по своей основной; известны также двойные хроматы (содержащие наряду с тяжелым металлом также щелочной металл). Коле и Ле Брок детально изучили зависимость растворимости хроматов, содержащих цинк и кадмий, от присутствия или отсутствия в них натрия или аммония. Коле сопоставил растворимость со степенью антикоррозионного действия пигментов, внесенных в грунтовочные краски на магниевых сплавах, алюминиевых сплавах и стали. Он пришел к выводу, что «лучшими защитными свойствами во всех случаях обладает хромат стронция. Слишком хорошую защиту давали хромовокислые соли калия и цинка, натрия и цинка, монооксихромат цинка, тетраксихромат цинка и хромат кальция. Три комплексных хромата кадмия, три хромата свинца и хромат бария дали плохие результаты».

Полученные результаты подтвердили мнение о том, что желательно использовать хроматы средней растворимости; для стали и для одного из магниевых сплавов лучшие результаты были получены при растворимости хромата в пределах 0,06—0,46%, однако для некоторых других магниевых сплавов, по-видимому, требуются хроматы, обладающие большей растворимостью (0,46—6,6%). Во всех случаях использовались одни и те же связующие (основанные на полимеризованном льняном масле и кумароне), а испытания были проведены при периодическом обрызгивании морской водой. Нет уверенности, что при других связующих или при других условиях испытания оценка качества будет такая же, однако эти две работы проведены на высоком уровне и требуют внимательного изучения [26].

**Защита продуктами распада мыл.** Уже давно было известно, что металлические мыла или мылообразные продукты образуются в масляных красках, содержащих некоторые свинцовые и цинковые пигменты (окислы или основные соли). Мэйн нашел, что дистиллированная вода, находившаяся в течение 22 дней в сосуде со свинцовым мылом (полученным нагреванием окиси свинца жирных кислот и льняного масла в инертном растворителе), теряла свои коррозионные свойства; стальные образцы, погруженные частично в такую воду, не подвергались коррозионному воздействию на погруженной части в течение 118 дней. Мыла, изготовленные из цинка, кальция, стронция и бария, также предохраняли от коррозии; не предохраняли от коррозии мыла, изготовленные из олова, алюминия, железа, меди и хрома. Эти результаты, на первый взгляд, указывают на то, что линолеаты свинца, цинка, кальция, стронция и бария являются ингибиторами, однако позже Ван-Руйен, работавший с Мэйном, нашел, что это не соответствует действительности; линолеаты свинца, изготовленные в отсутствие кислорода и обработанные обескислороженной водой, оказались практически нерастворимыми, а присутствие небольших количеств кислорода увеличивало видимую растворимость с 0,002 до 0,070% — результаты, полученные после 8 дней контакта линолеата с водой в присутствии воздуха.

Насыщенный раствор линолеата свинца, изготовленного в отсутствие воздуха, оказался коррозионно-активным в присутствии воздуха. Стало очевидным, что ингибиторами коррозии являются главным образом не практически нерастворимые линолеаты, а более растворимые продукты их распада; Ван-Руйен произвел анализ вытяжки свинцовых и кальциевых мыл методом хроматографии и другими методами с целью разделения и определения присутствующих органических кислот. Было установлено, что эти продукты

содержат, главным образом, муравьиную и азелаиновую  $[\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}]$  кислоты, а также ненасыщенную гидрооксикислоту, производную от пеларгоновой кислоты —  $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}]$  с небольшими количествами уксусной, пропионовой, масляной и пробковой кислот  $[\text{COOH} (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}]$ .

Испытания при полном погружении показали, что формиаты кальция коррозионно-активны, свинцовые и кальциевые соли азелаиновой, пробковой и пеларгоновой кислот обладают ингибитивными свойствами при  $\text{pH} = 4,6$ . На основе полученных результатов анализа была изготовлена искусственная смесь этих соединений и было установлено, что она обладает ингибитивными свойствами [27].

Истинная причина того, почему свинцовые и кальциевые соли некоторых соединений могут замедлять коррозию, не может быть названа с уверенностью, однако можно предположить, что на слабых точках невидимой окисной пленки в этом случае относительно растворимые закисные соли железа удерживаются вблизи поверхности до полного перехода их в окисное состояние, в результате чего слабые точки залечиваются. В отсутствие ингибитора относительно растворимые соли закиси железа диффундируют через пленку в раствор и образуют ржавчину в результате окисления и гидролиза на достаточно большом расстоянии от поверхности. Возможно, что двуосновные кислоты адсорбируются и затем удерживают закисные ионы железа либо в виде закисных солей таких кислот, или в виде свободных адсорбированных соединений, в результате чего окисление до окиси железа происходит очень близко к поверхности металла. Мэйн и Ван Руйен предполагают, что катионы свинца и кальция могут являться катализаторами окисления начальных закисных соединений железа и, таким образом, облегчать залечивание образованной на воздухе окисной пленки. Против этого объяснения говорит тот факт, что свинцовые мыла при условии отсутствия хлоридов замедляют коррозию алюминия [28].

Такое возражение, однако, не является фатальным, поскольку в продажном алюминии примесь железа приводит к увеличению скорости коррозии и можно привести следующий довод, что если бы можно было остановить прохождение катионов железа через окисную пленку на алюминии, то продажный (технический) алюминий оказался бы таким же стойким, как и самый чистый. Такой довод, однако, требует экспериментального подтверждения. Исследования, проведенные в Польше, показали, что жирные кислоты являются ингибиторами коррозионного растрескивания стали в горячем концентрированном растворе азотнокислого аммония.<sup>1</sup> Это можно отнести вряд ли за счет катализа, поскольку в горячем окислительном растворе, обладающем кислой реакцией, превращение закисных солей железа в окисные происходит в действительности без катализатора. Более вероятным является связь этого явления с тем фактом, что поляризационные кривые в присутствии жирных кислот, приведенные в польском исследовании, имеют больший угол наклона, причем угол наклона постепенно увеличивается с увеличением длины цепочек углерода; разность потенциалов, необходимая для получения заданной плотности тока как на катоде, так и на аноде, увеличивается линейно с увеличением числа атомов углерода в цепи; плотность тока, необходимая для смещения потенциала до потенциала пассивного состояния меньше в присутствии жирных кислот, чем в их отсутствии. Если принять, что истинная поляризационная кривая на голом железе одна и та же во всех случаях и что действие адсорбированных цепочек жирной кислоты заключается в уменьшении площади непокрытой поверхности так, что реальная плотность тока превышает видимую, то результаты не

<sup>1</sup> Во избежание ошибочного понимания необходимо отметить, что от коррозионного растрескивания в азотнокислых растворах предохраняют жирные кислоты, а не свинцовые соли, тогда как в воде от коррозии защищают не жирные кислоты, а свинцовые соли.

требуют объяснений, по крайней мере, качественных.<sup>1</sup> Если цепочки стоят неподвижно под прямым углом к металлической поверхности, то плотность покрытия должна увеличиваться с увеличением длины цепочки. Согласен или не согласен читатель с объяснениями (предлагаемыми автором), польская работа заслуживает изучения [29].

Работа Мэйна и Руйена указывает на возможность ингибирующего действия свинцового сурика, свинцовых белил и основного сульфата свинца в условиях кислой атмосферы, которая возможна на нефтеперерабатывающих заводах. Однако некоторые свинцовые пигменты обладают ингибитивными свойствами в отсутствии высыхающих масел. Люис нашел, что образцы железа, омываемые водой и воздухом, корродировали значительно меньше, если в воде имела суспензия окиси свинца; свинцовый сурик и свинцовые белила давали вполне заметный, но меньший эффект. Мэйн получил полную защиту от коррозии при помощи свинца.

Другие опыты, в которых применялись разбавленные растворы, очень четко показали, что окись свинца является ингибитором; это подтверждается работой Приора.

Ингибирующие свойства раствора окиси свинца, по-видимому, связаны с сравнительно высоким значением рН (9,2 в работе Люиса и 7,4 в опытах Мэйна) или с большой связанной щелочностью, как указывает Прейор. Вызывает сомнение, чтобы значение рН в лакокрасочной пленке могло оставаться столь высоким в связи с образованием кислот за счет разрушения связующего, либо за счет продуктов сгорания угля, попадающих в воздух. Однако можно уверенно сказать, что в присутствии основного пигмента среда не будет столь сильно закисляться, как это имеет место в его отсутствии. Возможно, что окись свинца служит для залечивания воздушной окисной пленки, поскольку она в невидимых количествах восстанавливается до металлического свинца. Однако до сих пор является сомнительным, можно ли приписать защитные свойства свинцовых красок только способности пигмента нейтрализовать кислоту или также каталитической активности пигмента, обеспечивающей превращение закисных солей железа в более благородные соли окиси железа на металлической поверхности или же в равной степени и адсорбции продуктов разложения, присутствие которых определили Мэйн и Руйен. Высказывается также мнение, что они разрушают двуокись серы как более коррозионно-активное соединение в городском и промышленном воздухе; образец, покрытый слоем краски со свинцовым суриком (без верхнего слоя покрытия), становится через несколько лет белым в атмосфере, не содержащей сажи, так как свинцовый сурик превращается в сернокислый свинец. Для того чтобы создать свое собственное мнение, читатели адресуются к литературе [30].

Поскольку действительным ингибитором в свинцовых масляных красках являются продукты разложения мыл, а не сам пигмент, становится ясным, почему из изготовленного раньше свинцового сурика, содержащего свободную окись свинца, получалась лучшая антикоррозионная краска, чем из современного «не отстаивающегося» свинцового сурика, который практически не содержит свободной окиси свинца; новый тип сурика, однако, более удобен, поскольку быстрое взаимодействие между окисью свинца и олифой приводило часто к его затвердеванию в сосуде до нанесения на поверхность. Опыты, проведенные Люисом, показали, что окись свинца, как таковая, является лучшим ингибитором, чем свинцовый сурик. Это было бы вполне объяснимым, если считать, что образование мыл ответственно за защитные свойства, поскольку мыла легче образуются с окисью свинца, чем со свинцовым суриком. Мнение о том, что свинцовый сурик, содержащий свобод-

<sup>1</sup> Если измеренная поляризация представляет собой омическое падение  $IR$ , связанное с сопротивлением, то прямолинейная зависимость между повышением потенциала и числом атомов углерода объясняется также и количественно.

ную окись свинца, дает лучшую защиту, чем «не отстаивающийся» свинцовый сурик, не содержащий окиси свинца, длительное время поддерживалось инженерами; испытания Бриттона (стр. 528) подтвердили правильность этого мнения.

Если ингибитивные свойства свинцовых масляных красок зависят от продуктов распада мыл, а не прямо от пигмента, то можно предположить, что для защиты стали от коррозии в кислой атмосфере промышленных районов масляные краски окажутся более пригодными, чем краски, основанные на синтетических смолах таких типов, которые не могут омыляться. Широкие испытания, проведенные Хадсоном и Фанкуттом и др., подтверждают в основном, что в подземных условиях масляные краски оказываются более стойкими, чем наиболее современные синтетические краски, однако, поскольку первые обычно дают более толстые слои, их большая стойкость может объясняться различно. Однако при сравнении масляных и синтетических красок для морских условий полученные результаты показывают, что первые хуже, поскольку связующее быстро размягчается или растворяется щелочью, которая является продуктом катодной реакции при коррозии в соленой воде.

Если действительная причина защитных свойств масляных красок заключается в действии продуктов разложения мыл, то становится, по-видимому, возможным изготовить дешевую защитную краску, добавляя такой (специально приготовленный) продукт разложения к краске, пигментированной пигментом, который сам по себе не обладает ингибитивными свойствами; так, например, добавка азелата свинца (или, возможно, азелата кальция, который будет еще дешевле) к обычной краске с окисью свинца может придать ей такие защитные свойства, при которых ржавление не будет происходить даже на тех участках, где железо оказалось незащищенным в результате образования сквозной царапины на покрытии. Берд под руководством Эванса разработал программу опытов для определения такой возможности. Ряд лакокрасочных смесей наносился на стали и на них делались царапины для того, чтобы оголить сталь, после чего наносилась капля дистиллированной воды (а в некоторых случаях 0,001 *n.* раствор хлористого натрия); в случае неингибитированной краски такие опыты приводили к быстрому ржавлению. Однако при введении азелата свинца оказалось возможным получить краски, которые предохраняли поверхность царапины от ржавления. Несмотря на то, что большая часть соединений, которые давали благоприятные в коррозионном отношении результаты, не были одобрены технологами-лакокрасочниками по причинам, не связанным с коррозией, полученные результаты показывают, что принцип добавки специально изготовленного пигмента является обнадеживающим; не существует достаточно обоснованных причин к тому, чтобы технологи-лакокрасочники не могли их применить для изготовления дешевых красок, которые были бы приемлемыми по общим свойствам и, кроме того, обладали хорошими защитными свойствами.

## РАЗРУШЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Общие положения.** Обычно считают, что возникновение коррозии на окрашенной поверхности происходит в связи с тем, что краска разрушается под влиянием физических и химических воздействий, в результате чего металл остается незащищенным. Более часто, однако, медленная коррозия, которая может возникнуть даже тогда, когда краска внешне прекрасно сохранилась, приводит к образованию продуктов коррозии, повреждающих лакокрасочную пленку химически или физически. Таким образом, коррозия самоускоряется. Поэтому, как объяснено выше, капля соленой воды, задержавшаяся в щели между двумя окрашенными поверхностями, может привести к образованию щелочи на краях, которая будет разрушать связующее вещество масляной

краски. Также при испытании в открытой атмосфере медленно образующаяся на отдельном участке ржавчина (там, где пленка краски несколько дефектна или сталь особенно активна) будет занимать объем значительно больший, чем разрушенный металл, и приводить к местному отрыву покрытия от поверхности; поскольку при этом на поверхности образуется полусфера (пузырь), то лакокрасочное покрытие обычно растрескивается, оставляя металл незащищенным. Это наблюдается только тогда, когда ржавчина образуется внутри покрытия, как это имеет место при атмосферной коррозии при избытке кислорода. На окрашенной стали, полностью погруженной в неподвижную воду, где прохождение кислорода происходит медленно, обычно ржавчина образуется на внешней стороне пленки; может показаться удивительным, насколько большой объем рыхлой ржавчины образуется на внешней стороне покрытия, не вызывая его отслаивания от металла, хотя, конечно, более детальный осмотр показал бы, что покрытие держится только на некоторых микроскопических участках поверхности, которые избежали разрушения.

Естественно, что существуют условия, для которых правильнее сказать, что коррозия приводит к разрушению краски, а не разрушение краски приводит к коррозии. Однако существуют другие условия, например в теплых или влажных климатах, где сначала разрушается краска, а затем начинается коррозия. Это может быть связано с разрушением красок плесневыми грибами, мильдью, бактериями и даже животными, но эти неприятности хорошо известны технологам-лакокрасочникам, которые могут вводить в краски специальные добавки для доведения до минимума этих видов разрушения; поскольку вводимые вещества сами по себе не вызывают коррозии, этот вопрос не требует дальнейшего внимания.

Влияние солнечного света на разрушение связующего в красках требует краткого рассмотрения. Если связующее и пигмент прозрачны, то первое может разрушиться, а второй останется свободным и может легко стираться; для обычных красок (особенно для красок с белым пигментом) это явление известно под названием меление.

Белые краски особенно подвержены мелению, но это не следует приписывать исключительно прозрачности пигмента, поскольку поглощение света материалом пигмента, по-видимому, играет также существенную роль. Краски, содержащие титан, подвергаются мелению потому, что обе формы  $\text{TiO}_2$  (анатаз и рутил) поглощают ультрафиолетовые лучи, восстанавливаясь до  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  с освобождением атомарного кислорода, который разрушает связующее [31].

Черные краски, изготовленные из битума или каменноугольной смолы, также чувствительны к солнечному свету (стр. 524). В обоих случаях введение слоистых пигментов из веществ, обладающих высокой отражательной способностью, как алюминий, в значительной степени ослабляет этот дефект.

Если не принять соответствующих мер против разрушения связующего солнечным светом или теплом, то экспозиция стали в таких условиях может иногда привести к серьезной коррозии. Тот факт, что это явление наблюдается не столь часто, связан с тем, что в центральных районах тропиков, где относительная влажность низкая и промышленные загрязнения отсутствуют, даже на неокрашенной поверхности наблюдается лишь незначительная коррозия. Вблизи моря, однако, положение другое, и если по какой-либо причине краска разрушилась, то коррозия может протекать с большой скоростью. Мы рассмотрели кратко случаи, где разрушение краски приводило к коррозии и теперь перейдем к рассмотрению случаев, когда коррозия приводит к разрушению краски.

**Щелочное отслаивание и размягчение лакокрасочных покрытий.** В ранней работе автор помещал капли 0,5 *N* хлористого натрия на горизонтально расположенный стальной образец с однослойным лакокрасочным покрытием.



За исключением отдельных случаев, где краска была полностью ингибирующей, наблюдаемые явления были аналогичны тем, которые происходили на неокрашенной стали, но процессы протекали значительно медленнее, щелочь постепенно образовывалась по периферии капли, хлорид железа в центре (стр. 113).

В случае нитроцеллюлозных и масляных красок на льняной олифе, где связующее могло подвергаться действию щелочи, пленка краски держалась на поверхности так плохо, что могла быть удалена при трении пальцем; часто отслаивание наблюдалось на поверхности большей, чем начальная поверхность, покрытая каплей, так как щелочь подползала между слоем краски и металлом, отслаивая краску.

Ясно, что причиной разрушения является образовавшаяся катодная щелочь, а не хлористый натрий и не образовавшееся на аноде хлористое железо. В некоторых красках, содержащих чешуйчатые пигменты, благодаря сравнительно большой площади контакта отдельных чешуек со сталью частицы пигмента продолжают держаться на поверхности даже при далеко зашедшем процессе разрушения; было установлено, что краска в центре капли, хотя и окрашенная в цвет ржавчины, продолжала хорошо держаться на металле; напротив, по периферии капли краска свободно удалялась, хотя сталь здесь совершенно не корродировала. Более того, растворы цинковых и кальциевых солей практически не вызывали отслаивания, поскольку в этом случае продукт катодной реакции был менее щелочным. В тех случаях, когда краска была достаточно прочной для того, чтобы полностью предохранить сталь от коррозии, отслаивания и размягчения не наблюдалось. Это указывает на то, что разрушение краски происходит не за счет хлористого натрия. Для размягчения необходима была коррозия; если на покрытии была сделана царапина до нанесения капли, коррозия и соответственно размягчение краски происходило с большей скоростью. Была установлена возможность уменьшить размягчение и отслаивание введением копальной смолы, которая делала связующее менее чувствительным к щелочи [32].

Размягчение и отслаивание покрытий под действием образующейся на катоде щелочи включает два различных, но тесно связанных между собой процесса; некоторые связующие, содержащие омыляющиеся группы, будут растворяться или размягчаться щелочью; так глицериды, содержащиеся в льняном масле, будут в своей обычной форме реагировать с едким натром с образованием линолеата; даже после окисления и полимеризации пленка содержит достаточно омыляющихся веществ для того, чтобы сильно размягчаться. Поскольку щелочь способна ползти по металлу (стальной листовой образец, наполовину погруженный в раствор хлористого натрия, смачивается выше ватерлинии, ползущей кверху катодно образовавшейся щелочью), капля соленой воды на горизонтальной стальной поверхности окружена влажным кольцом по той же самой причине. Способность щелочи ползти по поверхности металла не подлежит сомнению<sup>1</sup>. Если слой краски или лака хорошо сцепляется с поверхностью, то суммарная энергия на границе будет меньше в том случае, если краска отделена от металла пленкой щелочи, чем тогда, когда слой имеет хорошую адгезию. Уменьшение энергии может быть достаточным для того, чтобы отслаивание краски происходило без затраты работы, в результате чего отслаивание происходит самопроизвольно и слой краски отделяется от основы. Естественно, что наиболее часто это происходит в тех случаях, если  $\text{OH}^-$  имеет сродство не только к металлу, но и к материалу пленки; другими словами, если вещество пленки содержит

<sup>1</sup> Возможно, что ионы  $\text{OH}^-$  имеют большее сродство к металлу, чем ионы  $\text{H}^+$ , этим, по-видимому, можно объяснить, что металлы часто разрушаются меньше кислотами, чем щелочами (чем это можно было ожидать), поскольку на границе раздела металл — жидкость ионов  $\text{OH}^-$  больше, а ионов  $\text{H}^+$  меньше, чем в объеме жидкости.

омыляющиеся группы. В общем, краски, имеющие тенденцию «размягчаться», — это те же краски, которые имеют тенденцию к отслаиванию.

Однако возможно отслаивание без заметного размягчения. Одна из черных красок, широко применявшаяся морскими инженерами 30 лет назад, в нормальных условиях обеспечивала надежную защиту стали от действия морской воды; однако в отдельных случаях, без видимых причин, она быстро отслаивалась и сталь оголялась на сравнительно больших участках; возможно, это объяснялось присутствием незаметных царапин, вполне достаточных для возникновения небольшой коррозии с образованием следов щелочи, подползающей под покрытие и приводящей к его отслаиванию. Справедливость такого объяснения была подтверждена лабораторными опытами, стальные образцы покрывались испытуемой краской и на покрытии делались царапины. Затем на каждую царапину помещалась капля соленой воды. После 24 час. было отмечено интенсивное, имеющее форму эллипса, вспучивание краски вокруг царапины, в то время как на других поверхностях краска продолжала хорошо держаться; в отсутствии царапин отслаивания не наблюдалось и краска осталась неповрежденной, за исключением микроскопических участков на краях капли, по-видимому, начальных стадий разрушения.

Ясно, что для предотвращения отслаивания и размягчения мы должны применять связующее, не содержащее омыляющихся групп; такие краски преимущественно следует применять для морских условий. Виниловые соединения (включая полистирол) являются примерами щелочестойких связующих.

Для кораблей, на которых должна применяться катодная защита, приводящая к образованию щелочи в больших количествах на некоторых участках корпуса, совершенно необходимо применение различных щелочестойких покрытий, поскольку масляные краски или другие краски, подверженные действию щелочи, будут быстро разрушаться. Это теперь всеми признано (стр. 277). Однако до сих пор не всегда принимают во внимание то обстоятельство, что в большинстве случаев, если морская вода приходит в соприкосновение с окрашенным металлом, следует избегать красок, чувствительных к щелочи, даже тогда, когда к поверхности не прикладывается извне электрический ток.

Несомненно правильно, что масляные краски часто обеспечивают хорошую защиту в море, поскольку при некоторых условиях может и не быть накопления щелочи ни на одном участке. Представим себе точку  $P$  на окрашенной поверхности, на которую стекают капли морской воды; пока край капли попадает на точку  $P$ , здесь образуется щелочь, но в следующий момент на точку  $P$  приходится уже центр капли и образуется хлористое железо; в среднем катодные и анодные продукты образуются в эквивалентных количествах, и щелочь не накапливается. Если капли сливаются вместе и образуется непрерывный слой воды с одинаковой толщиной, то возможность накопления щелочи становится еще меньше.

Рассмотрим, однако, участок, где две пластины соединены вместе, создавая возможность капле удерживаться в определенном положении, зависящем от геометрической формы образцов. В этом случае, когда первая капля удалена испарением, стеканием или другим способом, другая капля задержится точно на том же месте; в таких условиях хлористое железо всегда будет образовываться в центре капли, а щелочь — по краям капли, поэтому можно ожидать щелочного отслаивания. Этим, возможно, объясняются случаи, наблюдавшиеся в условиях эксплуатации, описанные выше; при использовании щелочестойких связующих эти непредвиденные разрушения не имели бы места.

Необходимость применения для судов щелочестойких красок можно считать признанной во флоте США (стр. 535), и проведенные в Великобри-

тании работы приводят к тем же выводам. Мэйн обобщил этот вопрос следующим образом. Если краска будет подвергаться действию морской воды, то катодным продуктом будет едкий натр; ранняя работа Эванса показала, что при таких условиях омывание связующего краски может приводить к размягчению покрытия. Фанкотт и Хадсон рассмотрели сравнительные защитные свойства 127 красок при погружении в морскую воду; из приведенных данных видно, что защитные свойства связаны с щелочестойкостью связующего вещества краски. Таким образом, для защиты против морской воды льняное масло не пригодно [33].

**Образование пузырей.** На некоторых красках образование пузырей может происходить и в отсутствие коррозии. Мэйн наносил пленки пластифицированного полистирола на стекло и погружал образцы в воду; пузыри образовывались и увеличивались в размерах со временем; они не содержали в себе жидкости. Пузырение было более сильным в дистиллированной воде, чем в морской воде, но распределение их на поверхности зависело от выбранного пластификатора. Он приписал такое пузырение абсорбции воды пленкой, которая при отсутствии давления может вызывать увеличение объема; если пленка хорошо прилипает к основе, возникают внутренние напряжения, но на некоторых участках с плохой адгезией эти напряжения могут быть сняты, если пленка отслаивается и образуется пузырь; соль в воде, по-видимому, препятствует прохождению воды в вещество пленки, поскольку отделение воды из раствора (который при этом становится более концентрированным) требует увеличения свободной энергии; таким образом, соль уменьшает скорость образования пузырей, как установил Мэйн. В противоположность этому, любое растворимое в воде вещество внутри пленки будет способствовать проникновению воды в пленку и будет усиливать процесс образования пузырей. Кителъбергер и Элм в своей теории пузырения постулируют присутствие водорастворимых веществ в пленке, однако присутствие таких соединений в некоторых пленках, подвергающихся пузырению, кажется маловероятным, а известные факты могут быть объяснены по-иному. Напротив, растворимые вещества могут играть существенную роль в образовании пузырей другого типа. Когда сталь, покрытая пластифицированным полистиролом, помещена в соленую воду, образуются пузыри, содержащие сильно щелочную жидкость; по данным Мэйна, концентрация щелочи колебалась от 0,59 до 1,31 н. Такие пузыри, по-видимому, возникают на катодных участках, где образуется щелочь, и щелочь, подползающая между металлом и пленкой, вызывает отслаивание последней. Кроме относительно больших прозрачных пузырей, на катодных участках Мэйн наблюдал маленькие пузырьки с ржавчиной на анодных точках.

Отслаивающее действие щелочи, которое позволяет пленке удалиться с поверхности при поглощении воды, возможно, объясняется так же, как это уже было сделано при рассмотрении щелочного отслаивания. Гей высказал предположение, что водорастворимые включения, присутствующие в слое краски, переходят в воду за счет осмотического давления, однако опыты Мэйна указывают на то, что здесь имеет место скорее электроэндоосмос, а не обычный осмос, и что это явление требует выяснения, поскольку, если считать, что продвижение воды происходит за счет электроэндоосмоса, то коррозия должна иметь место до возникновения пузырей, поскольку для движения воды здесь требуется электрический ток<sup>1</sup> [34]. Последние

<sup>1</sup> Коррозия не обязательно должна возникать на стали. Если сталь, покрытая краской, содержащей цинковый пигмент, погружена в соленую воду, то анодная коррозия цинка может привести к образованию щелочи на стали под покрытием; в этом случае автор склонен думать, что осмос играет определенную роль; вода поглощается щелочью и на ослабевшем покрытии образуются пузыри; водород, выделяющийся при катодной реакции на стали, способствует этому.

наблюдения автора показывают, что выделение водорода под пленкой краски влияет на процесс образования пузырей больше, чем это обычно считают.

**Влияние ржавчины под краской.** Для обеспечения защиты краска должна наноситься непосредственно на чистую металлическую поверхность. Этот способ может показаться слишком очевидным для того, чтобы о нем упоминать, однако возможно, что большая часть красок, наносимых в настоящее время на металлы, дает покрытия, которые хотя бы в некоторых отдельных точках не сцепляются с поверхностью из-за наличия ржавчины или окалина. Строго говоря, сомнительно, что краска всегда наносилась прямо на металл, поскольку на металле почти всегда есть невидимая окисная пленка; однако невидимая пленка, по-видимому, не ухудшает, а скорее улучшает защитные свойства краски.

Напротив, толстая прокатная окалина и окалина, остающаяся после сварки, обычно нежелательны; то же самое относится к слоям ржавчины, образовавшимся перед окраской. Из этих двух разрушающих факторов остановимся сначала на ржавчине.

Ржавчина, образованная чистой водой на железе, должна состоять в основном из гидратированной окиси железа без растворимых солей железа. Это, по-видимому, не представляет опасности. Бриттон наносил капли кембриджской дождевой воды на сталь и давал им высохнуть, после чего оставались круги ржавчины; затем на ржавчину наносилась краска, после чего образцы помещались на открытом воздухе в Кембридже. На поверхности, где были нанесены капли дистиллированной воды, было отмечено лишь небольшое увеличение разрушения, тогда как на участках, где оставалась ржавчина от раствора, содержащего соли, образовывалось быстрое разрушение.

Мэйн установил, что краска, нанесенная по ржавчине в Кембридже, в летние месяцы вела себя значительно лучше, чем краска, наносившаяся в зимние месяцы, и лучшие свойства нанесенной летом краски по сравнению с нанесенной зимой заметны даже через 5—7 лет. Он приписал это различие сернистому закисному железу, имеющемуся под краской. Хорошо известно, что влага, конденсирующаяся зимой в городах, имеет сильно кислую реакцию за счет продуктов сгорания топлива и в результате на металле образуются сульфаты закиси железа; сернистые соединения, абсорбированные частицами сажи, оседающими на поверхности, ускоряют процесс.

Однако дождь, выпадающий весной или ранним летом из относительно высоких облаков и сравнительно чистый, будет вымывать растворимые соли железа. Причина вредного влияния растворимых солей железа, накапливающихся под краской, рассмотрена на стр. 446.

Майн объясняет вредное влияние растворимых солей, накапливающихся под краской, образованием короткого замыкания в пленке краски.

Между анодными и катодными точками образуется участок с низким сопротивлением в результате того, что жидкость пропитывает ржавчину. Таким образом, несмотря на то, что ионы нелегко проходят через пленку, на некоторых участках происходит непрерывное образование объемистой ржавчины, так что покрытие отдирается от основы и скоро разрушается [34] <sup>1</sup>.

В практике известно, что если сталь должна быть окрашена без полного удаления ржавчины, то относительно хорошие результаты получаются при применении красок со свинцовым суриком; обычно считают, что новые краски с плюмблатом кальция дают еще лучшие результаты. Однако, несмотря на то, что при окраске по ржавчине, иногда получаются хорошие результаты, этот метод нельзя одобрить; результаты, получаемые после окраски ржавой

<sup>1</sup> Частицы пыли в лакокрасочных пленках уменьшают электрическое сопротивление и защитные свойства. Необходимость в толстых слоях, которая в настоящее время часто рекомендуется, может быть объяснена действием частиц пыли [35].

поверхности, зависят от атмосферных условий, преобладающих в период перед окраской, а также и от свойств выбранной краски.

**Влияние окалины под краской.** Пленка прокатной окалины, присутствующая на свежeproкатанной стали, часто выглядит сплошной, за исключением участков на острых углах, где она обычно растрескивается, а также за исключением участков пластины или листа, которые подвергались изгибу или на которых сверлились отверстия под болты или заклепки. Даже тогда, когда окалина кажется непрерывной, на ней могут быть невидимые трещины. Возможно, действительно сплошной слой окалины мог бы служить дополнительным слоем краски и увеличивать защиту, но на практике такая сплошность редко наблюдается. На некоторой небольшой поверхности вероятность ржавления, возможно, меньше на образце, покрытом прокатной окалиной, чем на образце без окалины. Однако на отдельных участках в трещинах слоя окалины скорость коррозии увеличивается в присутствии прокатной окалины. Инженеры часто наблюдали, что участки поверхности, на которые вскоре после прокатки по слою прокатной окалины наносились отличительные знаки, сопротивлялись коррозии лучше, чем основная часть пластины, где окалина отслаивалась вследствие ржавления под окалиной, которое развивалось в первое время после экспозиции на воздухе (т. е. перед тем, как на всю поверхность наносилось защитное лакокрасочное покрытие). Это наблюдение привело к предположению, что если бы вся поверхность пластины окрашивалась немедленно после прокатки, до возникновения какой-либо ржавчины (если бы покрытие наносилось по наружной поверхности прокатной окалины), то защита была бы прекрасной на всей поверхности. Однако это положение недостаточно обосновано; вероятность возникновения трещины в окалине под слоем краски отличительных знаков очень мала, поскольку площадь, покрытая краской, сама по себе также очень мала. Поэтому наблюдаемая в большинстве таких случаев хорошая защита не удивительна. Если весь образец будет окрашен по слою окалины, то прекрасные защитные свойства будут получены на большей части поверхности, но на некоторых участках, где в слое окалины были трещины, будет наблюдаться интенсивное ржавление, местное отслаивание краски и образование отдельных питтингов более нежелательных, чем равномерная коррозия.

Результаты нанесения краски по наружной поверхности прокатной окалины особенно катастрофичны, если небольшие участки поверхности остаются непрокрашенными. В ранних Кембриджских испытаниях в атмосфере (стр. 528) было взято за правило оставлять в верхней части образца (выставленного в наклонном положении) неокрашенную полоску. На этой полоске ржавчина образовывалась всегда вскоре после начала испытания, независимо от того, был ли образец покрыт окалиной или окалина снималась до нанесения краски. На стальных образцах с окалиной коррозия распространялась по границе между металлом и окалиной, и на этой границе обнаруживалась объемистая ржавчина, так что окалина вместе с лакокрасочной пленкой, нанесенной на поверхность, быстро начинала отслаиваться от поверхности металла; пассивирующие пигменты в краске не устраняли этого явления, так как пассивирующий пигмент был отделен от места развития коррозии слоем окалины; не дало благоприятного эффекта в этом случае и нанесение нескольких слоев краски вместо одного. Напротив, те образцы, на которые краска была нанесена на сталь, предварительно очищенную от коррозии (обычно шлифовкой), склонность неокрашенной полоски к ржавлению и распространению коррозии под краску была значительно меньше, чем на стали с окалиной; это особенно характерно для случая, когда в краске содержится ингибирующий пигмент. В течение примерно 7 лет проводились испытания тридцати различных однослойных, двухслойных или трехслойных лакокрасочных систем в четырех различных местах, характеризующих сельскую, морскую, городскую и смешанную атмосферу. Сравнение

после испытания образцов, окрашенных по плотному слою окалины и окрашенных после удаления окалины, показали, что почти во всех случаях последние были, несомненно, в лучшем состоянии; ни в одном случае образцы, покрытые по слою окалины, не имели преимуществ [36].

Аналогичные результаты были получены Хадсоном (стр. 530), который применял более толстые и большие по размеру образцы, но здесь не была принята система оставления на образцах непокрытой полоски. Пластина медистой стали, протравленной для удаления прокатной окалины до нанесения краски и выставленная на испытании в Шеффилде, оказалась даже после 6 лет испытания в прекрасном состоянии, тогда как образец с той же краской, нанесенной по прокатной окалине, подвергся разрушению на большом числе небольших участков. Образцы шведского железа, испытывавшиеся в Шеффилде в течение 9 лет, говорят о том же; травленные образцы вели себя значительно лучше, чем нетравленные.

Если сталь, имеющая на поверхности слой окалины, кажущийся сплошным, выставлена на улицу, ржавление скоро начинается на невидимых трещинах и при некоторых условиях погоды распространяется под окалину; объемистая ржавчина отдирает окалину от металла, так что при благоприятных условиях вся поверхность через несколько месяцев освобождается от окалины; она, конечно, покрыта слоем ржавчины, но большая часть ржавчины может быть удалена энергичной очисткой щеткой, также снимающей кусочки прокатной окалины, которая оставалась на поверхности слоя ржавчины; прокатная окалина на образце, не подвергавшемся атмосферному воздействию, обычно прочно сцепляется с поверхностью и не может быть удалена обычной металлической щеткой.

Однако метеорологические условия в начале испытания в значительной степени определяют возможность удаления окалины за счет ржавления под окалиной. В 1935 г. Торнхилл выставил в Кембридже две серии образцов одной и той же стали с одинаковой поверхностной обработкой. Испытания, однако, были начаты в разные сроки. Образцы, выставленные в разные сроки, вели себя по-разному и очень отлично от образцов, которые были выставлены Люисом несколько лет раньше. Видимость удаления окалины за счет ржавления может быть очень обманчивой. На некоторых кембриджских образцах были отмечены наросты ржавчины, покрывающие окалину на достаточно большой площади, но после того как ржавчина была удалена при помощи металлической щетки, было обнаружено, что, за исключением центральной части каждого нароста, окалина на всей поверхности продолжала держаться достаточно хорошо, чтобы противостоять удалению щеткой. Однако, даже при этих условиях, наблюдалось некоторое разрушение под окалиной, и может случиться, что во время периода резких колебаний температуры на таких образцах окалина будет внезапно спадать с большей части поверхности.

Колебания температуры особенно сильно влияют на внезапное отслаивание окалины; в рассматриваемом случае отслаивание окалины произошло после нескольких солнечных дней [37]<sup>1</sup>.

Невозможность предсказания поведения прокатной окалины и зависимость этого поведения от метеорологических условий, преимущественно в начале испытания, имеет практическое значение, поскольку в прошлом инженеры часто надеялись на воздействие атмосферы с последующей очисткой металлической щеткой для удаления окалины. Тип окалины на стали также влияет на легкость ее удаления при атмосферном воздействии, так же как и на ее удаление травлением (стр. 372); таким образом, с двух стальных образцов, выставленных в одинаковых условиях, окалина может отпадать с разной скоростью. Даже если условия погоды идеальны для быстрого

<sup>1</sup> Ночи с заморозками способствуют шелушению лакокрасочных покрытий, которые уже отслоились от металла [38].

подрыва и удаления прокатной окалины, остается в действии тот факт, что время, необходимое для удаления окалины с нижних частей конструкции, защищенных от действия метеорологических факторов, будет неудобно длительным. При этом, если перед нанесением краски ждать отпадения окалины на нижних поверхностях, то более открытые поверхности слишком сильно прокорродировуют. Если период времени до окраски слишком мал, то на некоторых участках поверхности окалина будет иметь трещины, представляющие особенно нежелательные условия для окраски, как показано в работах Люиса, описанных ниже.

По этой или другой причине атмосферное воздействие как метод удаления окалины вызывает большие возражения, поддерживаемые Хадсоном в его книге «Коррозия железа и стали».

**Сравнение образцов с различными количествами окалины.** Разрушение поверхности при частичном удалении прокатной окалины воздействием атмосферы выявлено при испытаниях, проведенных Люисом в Кембридже.

Разные образцы из обычной стали с прокатной окалиной подвергались действию погоды в течение 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8 и 12 мес.; после этого они очищались металлической щеткой для удаления отслоившейся окалины и ржавчины, окрашивались и снова выставлялись на испытание. Для сравнения, наряду с этими образцами, выставлялись образцы с окалиной (не подвергавшиеся очистке металлической щеткой перед окраской), а также образцы, с которых ржавчина была удалена полностью травлением.

Было установлено, что после 33 мес. испытания на образцах, которые до окраски подвергались действию погоды 4 мес. или дольше, слой краски сохранялся полностью без изменений, хотя некоторые из образцов, подвергавшиеся действию погоды в течение 4 мес., имели на поверхности маленькие участки, покрытые окалиной к моменту окраски, травленные образцы и образцы, подвергавшиеся достаточно долго действию погоды для полного удаления окалины, вели себя одинаково хорошо. Образцы, подвергавшиеся действию погоды в течение 1 и 2 мес., на поверхности которых были достаточно большие участки плотно пристающей окалины к моменту окраски (10—25% от общей поверхности), вели себя плохо — фактически хуже, чем образцы, не подвергавшиеся действию погоды, которые имели на своей поверхности плотный слой окалины. Подрыв слоя краски, наблюдавшийся на образцах, подвергавшихся до окраски действию погоды в течение 1 мес., происходил главным образом с краев неокрашенной поверхности. На образцах, подвергавшихся действию погоды в течение 2 или 3 мес. до окраски, ржавление или медленное отслаивание краски на поверхности возникало в точках, достаточно удаленных от неокрашенной поверхности.

Вредное влияние больших участков с оставшейся на поверхности окалиной возможно объясняется коррозионными парами, возникающими между окалиной и металлом, но могут быть и другие причины; гораздо труднее удалить остатки ржавчины (которые, возможно, содержат сульфаты железа) из маленьких трещин в окалине, чем с чистой поверхности; также возможно, что частицы окалины, которые достаточно плотно пристаю к поверхности и не могут быть удалены проволочной щеткой, могут быть уже частично подорванными и могут отслоиться вместе с краской при резких колебаниях температуры.

## ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПОД ОКРАСКУ

**Удаление окалины и ржавчины.** Приведенные выше наблюдения показывают, что для надежной защиты краской удаление окалины и ржавчины желательно, но что методы, основанные на действии погоды с последующей очисткой металлической щеткой, не реальны и могут только ухудшить положение, если воздействие погоды не достаточно продолжительно. Отмечено,

что прокатная окалина, если только она предварительно не отслоилась за счет подповерхностной коррозии, не может быть удалена при помощи обычной очистки металлической щеткой; мысль о том, что такое удаление окалины возможно, по-видимому объясняется тем фактом, что очистка металлической щеткой часто полирует окалину, придавая ей металлический блеск. Это обстоятельство приводит рабочего к ошибочному выводу, что металл, лежавший под слоем окалины, уже оголился. Сравнение внешнего вида образца с действительно удаленной ржавчиной и образца с отшлифованной окалиной, однако, сразу выявляет разницу между ними. Необходимо иметь другие методы для полного удаления окалины.

**Механические методы.** Очистка стали (т. е. удаление окалины, ржавчины, старой краски и различной грязи) может быть осуществлена сухими (механическими) методами, термическими методами или (мокрыми) химическими методами. Среди механических методов пескоструйная обработка и дробеструйная обработка наиболее важны и являются лучшими методами удаления прочно пристающей прокатной окалины. В промышленности имеются различные по размеру абразивы, лучшие из которых полностью очищают поверхность и придают ей белый матовый оттенок. Даже мало совершенная абразивная обработка может дать благоприятный эффект, поскольку самая большая опасность для краски — это присутствие на поверхности частиц прокатной окалины, частично подорванных ржавлением, но все еще хорошо держащихся на поверхности и не удаляющихся при обработке металлической щеткой. Если их оставить на поверхности, то они отслаиваются вскоре после начала испытания и вместе с ними отслаивается краска, находящаяся на их поверхности.

Применение удовлетворительной абразивной обработки для удаления этой опасности может в значительной степени удлинить срок службы лакокрасочного покрытия, хотя ясно, что полная очистка даст еще лучший эффект.

Из различных методов абразивной обработки пескоструйная обработка наименее желательна из-за опасности заболеваний силикозом; возможность этого заболевания значительно уменьшается при так называемой мокрой пескоструйной обработке, где песок смачивается водой. Этот метод широко применяется в некоторых странах. Было предложено вместо воды применить раствор бихромата натрия или трифосфата натрия, или бихромата натрия и трифосфата натрия с таким расчетом, чтобы создавать на чистой поверхности защитную пленку, однако это, по-видимому, не нашло широкого применения.

Дробеструйная обработка более желательна, чем пескоструйная, с точки зрения охраны труда; более того, тогда как пескоструйная обработка часто приводит к уменьшению усталостной прочности металла, хорошо выбранная технология дробеструйной обработки может увеличить ее (стр. 551). Материал, называемый часто стальной дробью, является, однако, в действительности чугуном, который имеет такой состав, который при литье образует серый чугун, но обладает структурой зеркального чугуна, благодаря быстрому охлаждению частиц. Настоящая стальная дробь может быть изготовлена, но она используется для специальных целей.

Сведения о дробеструйной и пескоструйной обработке см. в литературе [39].

В настоящее время получает распространение вакуумный струевой метод с улавливанием абразивных частиц и в большой степени удаляющих свободные пылевидные частицы из воздуха; пистолет для очистки представляет собой пескоструйную камеру в миниатюре; частицы абразива направляются на изделие через внутренний конус и втягиваются обратно за счет вакуума во внешнем конусе. Метод несколько малопродуктивный и встречает затруднения при обработке сильно профилированных поверхностей, но эти



затруднения устранимы. Хотя и более дорогой, чем другие, вакуумный струевой метод находит все более широкое применение.

Некоторые уверены в том, что пескоструйная (а может быть и дробеструйная обработка) делает поверхность очень склонной к коррозии, и было даже рекомендовано давать такой поверхности закорродировать и затем очистить ее металлической щеткой; эта мысль основана на том, что при этом наиболее склонные к коррозии деформированные участки будут превращаться в ржавчину и прекращать свое существование. Однако Кембриджские опыты показали, что образцы, очищенные пескоструйной обработкой перед окраской, вели себя так же хорошо или лучше, чем образцы, очищенные шлифовкой или травлением, и что ржавление опескоструенной поверхности с последующей очисткой металлической щеткой перед окраской ухудшает ее качества. Опыты Хадсона показали такие же результаты для стали, выставленной на атмосферные испытания (по вопросу удаления ржавчины с корабельных листов, см. стр. 534).

**Термические методы.** Другой метод, который хотя и не удаляет полностью все вредные вещества с поверхности металла, однако создает поверхность более подходящую для окраски, чем воздействие погоды, после которой на поверхности остаются участки, покрытые окалиной, известен под названием огневой очистки. Ряд близко расположенных кислородно-ацетиленовых горелок медленно продвигается вдоль поверхности, обезвреживая ржавчину и делая большую часть всех прилипших веществ хрупкими так, что при последующей очистке щетками они почти полностью удаляются; поверхность остается покрытой сухой пористой пленкой, к которой краска хорошо прилипает.

Скорость продвижения горелок устанавливается опытным путем с таким расчетом, чтобы загрязнения становились хрупкими и не приваривались к поверхности. По-видимому, огневая обработка хуже, чем абразивная обработка, так как может вызывать опасение за здоровье оператора, если она применяется для очистки поверхностей со слоем старой краски, содержащей свинцовый сурик; однако она имеет одно преимущество, заключающееся в том, что краска может наноситься на теплую поверхность, что исключает возможность образования конденсационной влаги. Детально см. работу [40].

**Химические методы.** Мокрые методы включают травление в кислотах и другие аналогичные варианты, описанные на стр. 371—384, в которых учитывается возможность возникновения водородной хрупкости. Осуществить травление легче, чем это обычно считают; листы и длинные изделия обрабатываются в ваннах соответствующего размера. Высказывались опасения, что следы кислоты, оставшиеся на травленном металле, вызовут осложнения под краской; в действительности, такие следы кислоты очень быстро превращаются в сернокислые или хлористые соли железа в зависимости от применяемой кислоты, однако соли железа под краской могут представлять опасность, как это было уже отмечено выше. В прошлом иногда рекомендовалось после травления проводить промывку в щелочной ванне для того, чтобы нейтрализовать кислоту, которая может задерживаться в щелях. Этот совет вызывает возражения. Остатки кислоты в щелях будут содержать соли железа, а щелочная обработка может образовывать осадок, имеющий характер мембраны, закрывающий вход в зазор и таким образом запирающий вредную примесь внутри зазора. Более того щелочь, оставаясь под пленкой краски, может быстро вызывать отслаивание и размягчение краски. Если щелочная обработка необходима, то преимущественно следует применять известь, а не соду, так как в этом случае можно надеяться, что остатки кислоты превратятся в безвредный карбонат кальция до того, как на поверхность будет нанесена краска.

Для того чтобы убедиться в опасности неправильно проведенного травления, в Кембридже были проведены сравнительные опыты. Полная

технологическая схема подготовки образцов перед испытанием заключалась в следующем: 1) травление; 2) промывка; 3) обработка в щелочной ванне; 4) промывка; 5) сушка; 6) окраска; 7) испытания на открытом воздухе.

На определенных образцах все операции проводились с особой тщательностью, а на ряде других образцов были умышленно допущенные ошибки; либо промывка была неполная, сушка была недостаточной, либо была пропущена щелочная обработка. На начальных стадиях испытания не было отмечено вредного влияния от неправильной технологической обработки. Однако после 4 лет было отмечено, что краска вела себя хуже на образцах, которые были плохо просушены, и на тех, где сода была недостаточно отмыта. На реальных конструкциях наибольшая опасность от плохой промывки и сушки возникает на углублениях и в щелях между пластинами.

Если возможно после травления в серной кислоте окунать изделие на короткое время в горячую фосфорную кислоту (по методу Футнера стр. 371), то опасность травления значительно уменьшается и, кроме того, пленка фосфорнокислого железа, оставшаяся на металле, улучшает защиту, обеспечиваемую краской.

Такой процесс с последующей окраской по еще горячей поверхности, возможно, представляет собой лучший метод обработки стали, если имеют дело с большим количеством пластин или прутков одинакового размера; правильная планировка может устранить трудности и уменьшить стоимость обработки. Для мелких и разнообразных деталей преимущества этого метода не так заметны. Сведения о методе Футнера применительно к прокатным цехам см. в работе [41]. Состав пленки, которая изменяется при атмосферных испытаниях и становится более основной и менее растворимой, см. в работе [42].

Авторитетное мнение о сравнительных преимуществах различных методов очистки, основанное на тщательных наблюдениях, дано Хадсоном и его сотрудниками. Удаление окалина воздействием погоды сможет продолжаться 2 года и в течение всего этого времени сталь корродирует, возможно, со скоростью, превышающей 0,12 мм в год в промышленном районе; если окалина удалена не полностью, то краска разрушается точно на тех же местах, где происходит разрушение оставшейся окалины. Огневая очистка дает удовлетворительные результаты, если она правильно применена, но включает опасность отравления людей и согласно расчетам (проведенным в 1951 г.) значительно дороже и менее эффективна, чем дробеструйная обработка; механические методы, по-видимому, лучше, чем ручные. Если применяется травление, то оно должно производиться по методу Футнера.

Эффективность различных методов подготовки приведена в табл. 19.

Таблица 19

Срок службы лакокрасочных покрытий в Шеффилде в годах (Хадсон)

Метод подготовки	Два слоя свинцового сурика и два слоя железного сурика	Два слоя железного сурика
Действие погоды с последующей ручной очисткой	2,3	1,2
В состоянии проката, окалина на вид сплошная	8,2	3,0
Травления . . . . .	>9,6	4,6
Опескоструенная . . . . .	>10,3	6,3

Детально см. литературу [43].

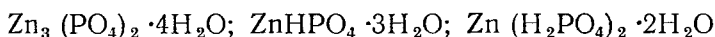
**Фосфатные покрытия.** Синие-серые покрытия на стали, возникающие при проведении процесса Футнера, состоят из фосфатов железа — большей частью из фосфатов закисного железа, хотя при испытании в атмосфере воз-

никают и фосфаты окисного железа; здесь имеет место постепенное превращение первоначально существующих фосфатов закиси железа в трифосфаты, которые обладают меньшей растворимостью, так же как карбонат кальция менее растворим, чем бикарбонат. Образовавшаяся пленка осуществляет некоторую защиту и служит грунтом для краски. Однако фосфаты железа не являются идеальными для этого случая, так как окисление закисных солей до окисных солей железа воздухом с последующим восстановлением ионами металлического железа до закисного состояния приводит к изменению объема. Лучших результатов можно ожидать от фосфатной пленки, содержащей металл, в котором стабильна лишь одна степень окисления; по этой или по другой причине покрытия, состоящие в основном из фосфатов цинка или марганца, дают лучшие результаты.

Цинк образует три фосфата:



Твердые вещества содержат кристаллизационную воду. Маху приводит следующие данные:



и характеризует первое соединение как нерастворимое, а последнее — как легко растворимое в воде. Трицинкфосфат  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяется в фосфорной кислоте (так же как  $\text{CaCO}_3$  растворяется в углекислоте, образуя бикарбонат), однако если pH жидкости значительно увеличивается, то можно ожидать выпадения твердого вещества. Вопрос о фосфатах марганца немного более сложный; кислый фосфат марганца  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  частично разрушается водой с образованием  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и свободной фосфорной кислоты. Здесь опять тримарганецфосфат  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ограниченно растворим в воде, но легко растворим в кислотах [44].

Если теперь взять чистую поверхность железа и погрузить ее в фосфорную кислоту, предварительно насыщенную либо трифосфатом цинка, либо трифосфатом марганца, то разрушение железа будет приводить к образованию не только фосфата железа в качестве анодного продукта, но и к выпадению твердых фосфатов цинка или марганца благодаря повышению pH в результате реакции; это будет иметь место как в том случае, когда катодная реакция протекает с выделением водорода (поглощение  $\text{H}^+$  ионов), так и при восстановлении кислорода или других окислителей (образование  $\text{OH}^-$  ионов), поскольку обе реакции приводят к увеличению значения pH. Неудивительно, что фосфаты железа приобретают структурную связь с железом, из которого они образовались, и что фосфаты цинка и марганца воспроизводят кристаллическую структуру фосфата железа. Если существует благоприятная кристаллографическая связь между тремя главными фазами (железо, фосфат железа, фосфат цинка или марганца), то прекрасная адгезия и защитные свойства пленки могут быть легко объяснены. Нельзя утверждать, что кристаллография фосфатирования достаточно хорошо понятна, но нельзя отрицать и того, что исключительные свойства фосфатных слоев, полученных в благоприятных условиях, несомненно, связаны с кристаллической структурой. Фотографии, опубликованные Холденом, показывают, что травление стали непосредственно перед фосфатированием может совершенно изменить размеры фосфатных кристаллов, составляющих покрытие, это очень существенно.

Холден рассматривает слой из кристаллов нерастворимых фосфатов металла, как «интегральный, обладающий плотным сцеплением с основным металлом». Вестерфельд наблюдал, что кристаллическая структура фосфатного слоя одинаково мелкая как на грубо, так и на тонко отшлифованной поверхности металла. Для создания собственного мнения читатель отсылается к литературе [45].

Несомненно, для получения хорошей пленки необходимо тщательное регулирование кислотности ванны; если содержание кислоты слишком высоко, раствор будет работать просто как травильная ванна и никакого защитного слоя образовываться не будет. Маху, ссылаясь на Радье, считает, что пленка, образованная в цинковой ванне, содержит трифосфаты цинка, наряду с переменными количествами вторичных или третичных фосфатов железа, тогда как слои, полученные в марганцовистом растворе, содержат вторичные и третичные фосфаты марганца, наряду с различными фосфатами железа (преимущественно вторичными). Ценные информации, в частности о пористости пленок, полученных при различных условиях, можно найти в литературе [46].

**Ускорители для фосфатирования.** Поскольку катодной реакцией является либо выделение водорода, либо восстановление кислорода (всегда медленный процесс), то образование фосфатных слоев, по-видимому, также будет происходить медленно. Процесс, однако, может быть ускорен введением в раствор ускорителя. Обычно это вещество, которое участвует в катодной реакции. При этом становится возможным нанести раствор распылением или получать хорошие покрытия при кратковременном погружении вместо длительного погружения при повышенной температуре, которое требуется для обычного «неускоренного» фосфатирования. Так, Маху рекомендует 30—45 мин. при 95—98° С для обычных цинковых ванн и 60 мин. для марганцовистых ванн; введение ускорителей уменьшает это время до 3—10 мин., и он отмечает, что в Германии 90% всей продукции в 1950 г. обрабатывалось в ваннах ускоренного фосфатирования, которые, по его мнению, служат дольше, сохраняют дольше свой состав и дают покрытия с лучшими защитными свойствами. Существуют, однако, возражения против «ускоренных ванн»; возможно, что некоторые ускорители, применявшиеся в первое время, приводили к очень нежелательным явлениям; медные соли, несомненно, могут привести к ускорению, но их присутствие, по-видимому, нежелательно особенно в тех ваннах, которые предназначены для получения защитных покрытий. Многие ванны, рекомендованные Маху, содержат окислители такие, как нитраты, нитриты и хлораты; нитраты и хлораты часто применяются одновременно и дают меньше хлопот, чем нитриты, которые требуют периодической добавки. Был проявлен интерес к органическим соединениям, которые могут быть темой многих патентов; нитрогуанидин описан как один из наиболее сильных ускорителей и эффективен при низких концентрациях (0,3%); предполагают, что этот ускоритель, возможно, является катализатором, который стимулирует катодную реакцию, но сам при этом не разрушается.

Нет ничего удивительного в том, что некоторые восстановители также вызывают ускорение процесса фосфатирования, например бисульфит натрия; его действие не вполне понятно<sup>1</sup>, но он, по-видимому, не находит широкого применения в качестве ускорителя, поскольку вызывает накопление железа в ванне, поддерживая в ней условия для образования растворимых закисных соединений и мешая выделению железа в виде нерастворимых фосфатов окисного железа.

Существуют противоречия между относительным преимуществом ванн, основанных на цинковых и марганцовистых солях; ускоренный процесс, включающий фосфат марганца, рекомендуется в работе [47].

Испытания, проведенные в Вулвиче, показали, что ускоренное фосфатирование в растворе с фосфатом марганца дает такие же хорошие результаты, как и соответствующий процесс обычного фосфатирования; в ваннах, основанных на фосфатах цинка, ускорение ухудшает качество. Эти данные требуют изучения [48].

<sup>1</sup> Маху предполагает, что такие вещества превращают анодные участки в катодные.

**Производственные процессы.** Применяемые в настоящее время процессы носят название «паркеризации», «бондеризации», «валтеризации». Процессы под названием «ионолизация» носят примерно такой же характер; некоторые другие процессы применяются для ржавого железа. «Гранодин 33» — процесс для обеспечения хорошего сцепления краски со сталью, покрытой цинком.

В производстве фосфатирование осуществляется из различных растворов в зависимости от того, применяется ли оно как грунт под краску или подвергается только промасливанию. В обоих случаях это выгодно; защита улучшается, а краска или масло хорошо держатся на поверхности. Естественно, что составы растворов различных предпринимателей засекречены, однако патенты, на которых они основаны, собраны (до 1950 г.) в книге Маху. Часто применяется процесс фосфатирования с добавкой хромовой кислоты или хромата.

Процессы фосфатирования в настоящее время широко применяются для отделки деталей автомобилей, велосипедов и холодильников, а также для гаек, болтов и шайб. Окалина должна быть удалена травлением или дробеструйной обработкой, и затем поверхность должна быть тщательно очищена органическим растворителем в парах (стр. 569) или в горячей щелочной ванне.

Изделия подвешиваются на специальных крючках конвейера и обычно проходят через соответствующие ванны для очистки, фосфатирования и сушки; мелкие детали обрабатываются в барабанах или перфорированных корзинах.

Другой метод обработки чистых блестящих поверхностей заключается в нанесении раствора распылителем таким же способом, каким наносится краска под давлением примерно  $3 \text{ кг/см}^2$  и последующей, через 2—5 мин., промывкой под струей воды и сушкой горячим сжатым воздухом или в сушильном шкафу. Детально см. работу [49].

Несколько лет назад вызвало общий интерес введение процесса фосфатирования целых автомобильных рам в специальных ваннах, однако фосфатирование распылением представляет собой, наиболее производительный процесс в связи с наибольшим выходом продукции на единицу площади и минимальным объемом раствора, находящимся в рабочем состоянии.

Изделие проходит поочередно через зону, где производится распыление, и зону, где производится сушка; длина каждой зоны распыления определяется продолжительностью времени, установленной для обработки. Распылители расположены таким образом, чтобы обеспечить смачивание всех частей поверхности, включая и углубления. После фосфатирования обычно производится окунание в раствор хромата. Последовательность операций следующая: 1) очистка вручную; 2) промывка водой под высоким давлением; 3) щелочное обезжиривание; 4) промывка; 5) фосфатирование (нитратно-хлоратный ускоритель); 6) промывка; 7) пассивирующая промывка в хромовой или фосфорной кислоте; 8) обдувка и сушка в сушильном шкафу [50].

Применение фосфатирования для трущихся поверхностей с целью уменьшения смазки рассмотрено на стр. 685.

**Преимущества фосфатирования.** Были проведены опыты на образцах, на которых после фосфатирования и окраски делались царапины, прорезающие слой краски и оголяющие сталь. После этого образцы подвергались испытанию обрызгиванием соленым раствором или испытывались другими методами одновременно с образцами, на которых не было слоя фосфата; сравнения после определенного периода времени показали с достаточной очевидностью, что предварительная химическая обработка значительно уменьшает тенденцию коррозии распространяться под пленкой.

Необходимо, конечно, помнить, что фосфатирование является дополнительной операцией и, прежде чем решить вопрос о введении фосфатирования,

необходимо решить вопрос о том, не лучше ли будет ввести дополнительный слой краски. Нельзя дать общего ответа на этот вопрос, но в тех случаях, где наблюдается разрушение под пленкой краски вблизи царапин и повреждений пленки (краска отслаивается под действием объемистой ржавчины), фосфатирование заслуживает серьезного внимания.

Некоторые сведения по этому вопросу исходят от заинтересованных лиц и поэтому должны рассматриваться критически. К счастью, объективные опыты, проведенные конкурирующими лицами, представляющими точку зрения потребителя, более достоверны и большинство из них дает достаточно хорошие доказательства того, что краска ведет себя лучше, если она нанесена по предварительно фосфатированной поверхности (Некоторые сведения о сравнительной устойчивости цинковых и марганцовистых растворов и о ускоренных и обычных процессах приведены в литературе [51]).

Исключение представляет случай, когда фосфатированная и окрашенная сталь соприкасается с кислотой; практически это бывает очень редко. Если окрашенная поверхность подвергается действию кислоты, то фосфат растворяется и отслаивает покрытие [52].

Условия, необходимые для получения доброкачественного фосфатирования, включают необходимость тщательного обезжиривания перед погружением в ванну фосфатирования, особенно если применяется холодный раствор; кроме того, необходима тщательная отмывка остатков фосфатирующего раствора перед окраской, особенно если изделие имеет щели, а в растворе содержатся ускорители. Полезные сведения о весе покрытий, полученных разными методами, приводятся в литературе [53].

Улучшение сцепления краски, наносимой по фосфатированной поверхности, было обнаружено Бриттоном и Англес, которые разработали метод измерения адгезии (стр. 736). В некоторых случаях отрывающая нагрузка увеличивается в 10 раз [54].

Другим методом обработки для получения хорошей адгезии краски является нанесение на сталь очень тонкого слоя олова (0,0002—0,00075 мм). Сравнение этих двух методов было проведено Силманом и Верником, которые установили, что фосфатный метод обеспечивает лучшее сцепление, но пленка легко повреждается при ударе. Оловянное покрытие, несомненно, пористое и, возможно, катодно по отношению к стали, но поры в атмосферных условиях закупориваются ржавчиной; этот метод не может быть рекомендован для полного погружения в соленую воду [55].

**Фосфатирование ржавой поверхности.** Только что описанные процессы фосфатирования применяются для поверхностей, с которых предварительно удалены окалина, ржавчина и другие загрязнения; эти процессы производятся в помещении, обычно на заводе; ценность этих методов для многих случаев в общем признана. Однако, существуют также процессы, предусмотренные для поверхностей, несущих на себе ржавчину. Задача в этом случае заключается в превращении нежелательной ржавчины в безвредный ион фосфата. Этот метод может быть применен для обработки конструкций вне ванны или же для проведения обработки мелких изделий без специальных ванн. Понятно, что приготавливаемый для этой цели состав содержит фосфорную кислоту, иногда замедлитель травления и, кроме того, смачивающий реагент. В продаже имеются несколько таких смесей и инструкции по их применению. В некоторых случаях изготовители рекомендуют тщательную промывку водой после обработки для удаления избытка кислоты; в других случаях такой промывки не требуется. В случае применения такой обработки необходимо позаботиться о том, чтобы не наносить на изделие слишком много раствора, так как накопление остатков кислоты в щелях может привести к нежелательным эффектам.

Опыты показывают, что жидкости, рекомендуемые для фосфатирования ржавых поверхностей, дают различный эффект. Понятно, что хорошие

результаты были получены при удалении или превращении в фосфаты небольших количеств ржавчины, часто возникающих на стальных деталях после хранения на складе, тогда как пригодность этих растворов для обработки стальных конструкций с толстым слоем ржавчины, образовавшейся на открытом воздухе, не столь ясно видна. Известны случаи, когда детали, обработанные указанным способом до окраски, ведут себя хуже, чем детали, которые не подвергались обработке. Будет, однако, неправильным делать обобщения, поскольку состав растворов и, несомненно, способ их нанесения будет влиять на результат; однако при существующем уровне наших знаний, по-видимому, более надежно снимать ржавчину и окалину механически или травлением и затем, если это необходимо, производить фосфатирование по одному из процессов, предусмотренных для чистой нержавеющей поверхности.

Фенкатт и Хадсон опубликовали состав двух промывочных растворов для применения вне ванны (в отличие от применяемых при погружении изделий в ванну). Один раствор содержит, кроме фосфорной кислоты и воды, бутилцеллозольв и небольшое количество хромовой кислоты; в другом содержится фосфорная кислота, вода, бутилцеллозольв и смачивающий агент. Те же исследователи отмечают, что хорошие результаты, дают моющие растворы. Их мнение, которое разделяется некоторыми другими авторитетами, заключается в том, что эти моющие составы обладают способностью ликвидировать эффект от слабой коррозии, которая иногда возникает на блестящих предметах (свободных от прокатной окалины) после хранения в неблагоприятных условиях; что касается более сильно заржавевших поверхностей, то полученные результаты будут все же значительно хуже, чем результаты, которые можно получить при предварительной обработке таких поверхностей травлением или дробеструйной обработкой, что было показано, при испытаниях в Шеффилде [56].

**Моющие праймеры (праймеры для предварительной обработки, травящие праймеры).** Введение специального метода обработки для улучшения адгезии красок, основанного на обработке так называемым моющим праймером, имеет большое значение. Заслуга его изобретения в основном может быть приписана американским исследователям и существуют несколько типов препаратов, отличающихся значительно по составу; внутри каждого типа, однако, состав может изменяться лишь в сравнительно узких пределах. Большая часть этих препаратов — двухпакетные смеси, содержание которых смешивается в последний момент или, по крайней мере, за несколько часов до употребления; применяются также и однопакетные смеси, однако обычно считают, что двухпакетные смеси дают лучшие результаты.

Типичный моющий праймер состоит из основного хромата цинка (пигмента), диспергированного в растворе поливинилбутираля. Непосредственно перед нанесением он смешивается с разбавителем, содержащим фосфорную кислоту. Изделие сушится при температуре 121° С в течение 10 мин. или холодным воздухом около часа. После этого могут наноситься отделочные покрытия, которые с успехом можно изготавливать на основе модифицированных алкидно-мочевинных смол. Испытания Хэлла показали, что адгезия при этом исключительно хорошая. Он указал также, что такой праймер может заменить хроматную обработку алюминия, а также фосфатную обработку стали. Для обоих металлов это мероприятие весьма желательно, поскольку изделия могут быть сначала обезжирены органическим растворителем (возможно трихлорэтиленом), затем обработаны праймером и, наконец, окрашены без внесения их в водные растворы [57].

Моющие праймеры отличаются друг от друга в применении и, по-видимому, более эффективно действуют на алюминий и, возможно, на сталь, чем на другие металлы; даже на алюминии их эффективность оценивается некоторыми ниже, чем эффективность анодирования или фосфатирования для стали. Тем не менее, их ценность не подлежит сомнению.

Название моющие праймеры подвергалось критике; было указано, что пленка, остающаяся после обработки, слишком тонка, чтобы называться праймером, и не может значительно увеличить общую защиту. Главная задача праймера заключается в улучшении адгезии, и если это достигается, то это может оказаться более благоприятным, чем нанесение более толстой пленки, которая обычно сцепляется либо со слоем металла, либо с вышележащим слоем краски. Часто говорят о некотором травящем праймере, говорят также и о «праймерах для предварительной обработки», выбор названия, несомненно, является второстепенным вопросом.

Реакции, происходящие в этом процессе, не просты. Розенблум считает, что хромат растворяется в фосфорной кислоте и окисляет покрываемый металл, образуя неорганическую пленку, возможно окисную. Это можно проследить по изменению потенциала, который вначале высок за счет шестивалентного хрома, затем падает по мере восстановления хромата и, наконец, снова повышается, когда пленка становится сплошной, облагораживая металл. Неорганическая пленка может сама по себе увеличивать адгезию, но улучшение главным образом приписывается органической пленке сложного характера, образующейся при окислении поливинилбутирала хромовой и фосфорной кислотами [58].

Важное исследование, проведенное в Вашингтоне, сильно расширило наши знания по этому вопросу. Тетрахромат цинка, используемый в моющем праймере, обладает такой структурой, в которой может удерживаться большое количество окислов цинка; тетрагидрат фосфата цинка осаждается на активных участках металлической поверхности и прекращает коррозию, которая в противном случае могла бы возникать [59].

### ВЫБОР ЛАКОКРАСОЧНЫХ СИСТЕМ

**Краски для нижних и верхних покрытий.** Выбрав метод предварительной подготовки поверхности, необходимо перейти к выбору красок для различных покрытий.

Обычно выбирают следующую схему нанесения покрытий. Для нижнего слоя покрытия (праймера, грунта) выбирают краску, содержащую ингибирующий пигмент, а для последующих двух или трех верхних слоев выбирают такие краски, которые могут защищать грунт от химических и механических разрушений. Например, в качестве грунта можно взять свинцовый сурик или плумбат кальция, а для верхних слоев — краску с окисью железа.

Необходимость нанесения верхних слоев краски на грунт особенно хорошо заметна для случая со свинцовым суриком. Если покрытие состоит из свинцового сурика без дополнительного верхнего слоя покрытия, то оно легко может быть повреждено, поцарапано в связи с низкой механической прочностью или превратится в серноокислый свинец под действием окислов серы, присутствующих в городском воздухе. Только если слой грунта на свинцовом сурике перекрыт другой краской, обладающей необходимыми механическими свойствами, то преимущества, даваемые свинцовым суриком как ингибитором, будут использованы полностью.

Окислы железа в льняном масле часто применяются для верхних слоев покрытия и имеют преимущества в связи с дешевизной; чешуйчатый тип гематита (стр. 524) дает механически прочное покрытие; для верхних покрытий полезно применять масла, уплотненные термической обработкой или добавками смолообразных веществ.

**Пассивирующие пигменты.** При рассмотрении пигментов для грунтовочных покрытий, все еще особое внимание уделяется свинцовому сурику как ингибитору, хотя, по-видимому, в настоящее время он применяется значительно меньше, чем в прошлом столетии. Его трудно наносить, он сохнет



сравнительно медленно, создает легко повреждающуюся пленку, кроме того, некоторые типы красок имеют ограниченный срок хранения после изготовления (стр. 504) <sup>1</sup>. Однако Хадсон и Станнерс (стр. 530) нашли смесь, состоящую из свинцового сурика, белого свинца и асбеста (2 : 2 : 1), которая практически более пригодна и эффективна для применения, чем чистый свинцовый сурик.

Здесь необходимо отметить некоторые интересные американские наблюдения за поведением свинцового сурика в качестве грунтовочного покрытия. Лучшее поведение наблюдалось на поверхности, очищенной травлением или пескоструйной обработкой; результаты были достаточно хорошими на поверхности с практически сплошной окалиной, но плохими на поверхности, на которой окалина была частично удалена ржавлением и очисткой металлическими щетками.

На последнем типе поверхности, с которой маляр слишком часто встречается на практике, свинцовый сурик в льняном масле (9 частей сырого на 1 часть полимеризованного) дает лучшую защиту, чем свинцовый сурик в среде льняного масла с глицерилфталатом <sup>2</sup>.

Желтый плумбат кальция, вводимый в последнее время как пигмент, соответствует свинцовому сурику, который может рассматриваться как плумбат свинца. Этот пигмент в настоящее время уже широко применяется, считают, что он обладает защитными свойствами, одинаковыми со свинцовым суриком, но более легкий; более того, краски, изготовленные с этим пигментом, лучше сохраняются. Обычно в краску добавляется стеарат алюминия для предотвращения процесса оседания. Рид считает, что плумбат кальция поляризует как анодные, так и катодные участки, осаждавая карбонат кальция на последние; водная вытяжка из этого пигмента дает около 0,5% растворимых веществ, главным образом гидроокись кальция [62].

Автор склонен считать, что возможно взаимодействие между двумя анодными продуктами и эффективное торможение анодного разрушения. Плумбат кальция обычно рассматривается как  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  и в результате анодной реакции может образовываться  $\text{PbO}_4^{4-}$  или  $\text{Fe}^{2+}$ . Это приводит к образованию  $\text{Fe}_2\text{PbO}_4$ , который, по-видимому, в достаточной степени нерастворим для того, чтобы закрыть анодные участки. Более вероятно, что  $2\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{PbO}_4^{4-}$  взаимодействуют с образованием еще менее растворимого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}$  — последний является сам по себе прекрасным ингибитором.

Краски, пигментированные металлическим свинцом, временами также нанесли на металл и лучшие из них как будто обладают пассивирующими свойствами, похожими на те, которые дают краски со свинцовым суриком; после напыления на металлическую поверхность в них, по-видимому, под действием связующего в присутствии воздуха образуются свинцовые мыла, а они, в свою очередь, дают продукты распада, обладающие ингибитивными свойствами; если для реакции необходимо присутствие воздуха, то, по-видимому, краски со свинцом будут обладать большей долговечностью, чем краски со свинцовым суриком.

Цианамид свинца — другой относительно новый пигмент, возможно, тоже образует мыла и продукты распада, обладающие пассивирующими свойствами. Мнения о ценности этого пигмента неоднозначны, однако краски,

<sup>1</sup> Даже не оседающие свинцовосуричные краски, изготовленные на натуральной олифе, дают постепенное увеличение консистенции при хранении, если же используется литографская олифа, консистенция сначала растет, затем возвращается к прежнему значению и начинает снова расти [60].

<sup>2</sup> Эти результаты относятся к промышленной атмосфере. Для морской воды, лучшими, по-видимому, можно считать краски, на основе виниловых смол, на кумароновых смолах с добавками каменноугольной смолы, пигментированных свинцовым суриком. Обычно краски не должны наноситься при температуре ниже 4°С, но виниловые краски и некоторые другие синтетические краски могут наноситься при температуре до -15°С [61].

изготовленные с применением этого пигмента, как будто дают меньше осложнений в связи с расслаиванием, чем другие краски со свинцовыми пигментами [63].

Хромат цинка, обычно разбавленный значительным количеством окиси железа, применяется в качестве грунта на стали. Создается впечатление, что такая смесь обладает ингибирующими свойствами, сходными со свойствами свинцового сурика. Некоторые смеси, дающие, по мнению Хадсона и Станнерса, хорошие результаты, в качестве грунтов содержат хроматы. Смеси тетраоксихромата цинка с окисью цинка показали лучшие результаты; однако хорошие результаты дали и смеси хромата цинка с основным сульфатом свинца (стр. 531).

Применение хроматных пигментов на стали с неполностью снятой окалинной вызывает возражения. Более того, хроматы цинка не вполне подходят для сильно кислых условий [64].

**Чешуйчатые пигменты.** Хотя обычные порошкообразной формы пигменты из окислов железа пригодны для верхних покрытий, но чешуйчатая форма окиси железа, известная под названием гематита (или чешуйчатого красного железняка), дает еще более хорошие покрытия; чешуйчатые частицы лежат параллельно одна другой, создавая своеобразную «арматуру», более того, если пигмент состоит из чешуек, лежащих параллельно, то пути прохождения сернистых соединений или других вредных примесей к поверхности грунта или металла удлиняются. Хадсон получил прекрасную защиту при помощи двух слоев покрытия, содержащего железный гематит без грунта; испытания проводились в течение 15 лет в Бирмингеме [65].

Другие краски с чешуйчатыми пигментами обладают аналогичными обнадеживающими свойствами. Алюминиевые краски такого типа широко применяются для верхних покрытий и особенно пригодны для нефтяных баков, где благодаря их способности отражать солнечные лучи нефть остается относительно холодной. Для получения хорошей алюминиевой краски необходимо иметь чешуйчатый продукт, который обычно получают в шаровых мельницах со стеарином (применяющиеся смеси часто содержат стеариновые, пальмитиновые и олеиновые кислоты). Таким образом, отдельные чешуйки покрыты слоем стеариновой кислоты и стеарата алюминия, которые нелегко удаляются растворителями (эта пленка мешает, если желательно получить металлический контакт между частицами, как например при изготовлении грунтов (стр. 563)). Рей указывает, что защита нарушается, если чешуйчатость пигмента плохая или концентрация пигмента низка. Изготовление и применение этих материалов приводится в литературе [66].

**Каменноугольные и битумные краски.** Черные краски, основанные на каменноугольных смолах, побочных продуктах рафинирования нефти или на натуральных битумах, применяются широко, особенно в промышленных районах, где масляные краски ведут себя плохо в загрязненной атмосфере; и, напротив, в чистой сельской атмосфере они иногда оказываются значительно хуже масляных красок, так как склонны к разрушению под действием света; чувствительность к свету, однако, можно уменьшить введением чешуйчатого алюминия. Эти краски склонны к размягчению и стеканию с вертикальных поверхностей, если они нагреваются, а их черный цвет увеличивает их способность поглощать тепло солнечного света; с другой стороны, в холодную погоду они склонны к растрескиванию. Таким образом, одной из проблем в изготовлении черных защитных красок, является проблема расширения диапазона температур, при которых покрытие сохраняет удовлетворительные физические свойства. Если этот диапазон температур перекрывает диапазон перепада температур, который встречается в условиях эксплуатации, то эти краски обеспечивают прекрасную защиту. Создается впечатление, что в некоторых из этих красок присутствует неизвестное ингибирующее вещество, которое может предохранять оголенную

сталь от коррозии в месте царапины. Краски могут быть сделаны водоотталкивающими введением подходящей добавки; при однократном нанесении может быть получено очень толстое покрытие.

Одним из недостатков некоторых из этих черных красок, особенно тех, которые основаны на каменноугольной смоле, является тот, что они содержат вещества, препятствующие высыханию масляных красок; так масляная краска, нанесенная на каменноугольный праймер, остается сырой длительное время. С другой стороны, не рекомендуется наносить каменноугольную краску по свинцовосуричному грунту, по крайней мере, до тех пор, пока краска со свинцовым суриком полностью не затвердела; если время сушки слишком мало, на поверхности черной краски образуется часто сетка трещин и трещины могут проходить и через слой свинцового сурика, так что вся лакокрасочная система становится неэффективной. Отсюда следует, что изготовление и применение этих продуктов требует обсуждения, однако за последние годы в этой области наблюдается заметный прогресс и в некоторых условиях указанные краски обеспечивают исключительно хорошую защиту. Их применение на подземных трубах (стр. 259) и на кораблях (стр. 506, 536) описывается в других разделах. Другие сведения относительно битумных и каменноугольных покрытий даны в литературе [67].

Интересные результаты, относящиеся к каменноугольным и битумным краскам, получены в испытаниях Хадсона и Станнерса. Непигментированные смеси в общем дают неудовлетворительные результаты, но значительное улучшение их свойств было получено пигментированием. Непигментированные покрытия из смеси гильсонита с высыхающими маслами разрушались быстрее в морской атмосфере (Брихан), чем в городской атмосфере (Дерби). Аналогичные пигментированные покрытия были в прекрасном состоянии после 6 лет. Покрытие, полученное из раствора битума в сольвент-нафте или уайт-спирите (в основном высыхающее при испарении), дало плохие результаты без пигмента, а пигментирование увеличило срок его службы с 0,8 до 5,2 лет в Дерби и с 0,7 до 4,6 лет в Брихане. Эти данные относятся к двухслойным системам. Некоторые другие испытания, в которых черная краска наносилась по свинцовому сурику, дали плохие результаты, так как сурик был просушен недостаточно долго и верхний слой покрытия показывал часто плохую адгезию [69].

Примерно к таким же выводам о необходимости достаточно большого перерыва по времени между нанесением этих двух красок привели испытания, проведенные в Кембридже [69].

Некоторые каменноугольные покрытия, применяемые в США для подземных сооружений, содержат, помимо каменноугольной смолы, тяжелые масла, пеки и минеральные наполнители [70].

Интересным типом защитного покрытия является черная эмаль горячей сушки, получающаяся смешением гильсонита и льняного масла с небольшой присадкой сиккатива. Эмаль сушится при температуре 150—230° С в течение 0,5—1,5 час. Эта эмаль широко применяется в велосипедной промышленности. Поверхность перед нанесением эмали должна фосфатироваться.

**Краски на основе синтетических смол.** Изготавливаемые в настоящее время краски большей частью содержат синтетические смолы, и некоторые из них считаются «100% синтетическими», разница между синтетическими и натуральными продуктами не так велика, как, возможно, это считают, поскольку возможно «модифицировать» синтетические смолы, присоединяя группы высыхающих масел таким образом, что только одна молекула может быть «синтетической» или «натуральной» в различных частях системы.

Возможно, что действительное преимущество синтетической основы является ее воспроизводимость. Нет оснований к тому, что различные партии синтетической смолы, изготовленные на заводе при контролируемых условиях, будут отличаться друг от друга, но хорошо известно, с другой стороны

что льняное масло из разных стран и даже из одной и той же страны, но из разных урожаев будет различным. Полезные сведения о современных органических отделочных материалах приведены в работе [71].

Современные краски обычно сохнут быстрее, чем давно известные масляные краски, некоторые из которых в определенных условиях требуют нескольких дней для полного высыхания. Они, однако, склонны образовывать более тонкие пленки. Хадсон и Станнерс показали, что, как правило, краски, содержащие синтетические смолы, должны содержать больший процент растворителя, чем краски на льняном масле, если хотят получить одинаково хорошую укрывистость; в результате получается более тонкая пленка. Но различие не столь велико. Из тех красок, указанных выше, которые испытывались в Дерби, краски, на основе льняного масла (литографская олифа, разбавленная рафинированным маслом), давали в среднем толщину около 0,082 мм, тогда как краски на других основах давали толщину 0,067 мм. В эти связующие включается кумароновая смола, а также алкидная смола, изготовленная из фталевого ангидрида, глицерина и жирных кислот льняного масла. Хадсон и Станнерс склонны приписывать более длительный срок службы красок на натуральных маслах (примерно в 2 раза больший) их толщине. Если это являлось бы единственной причиной, то, несомненно, можно было бы утолщать постепенно современные покрытия для получения лучшей стойкости в условиях эксплуатации; Мэйн, однако, дал другие объяснения, основанные на образовании мыл (стр. 502).

Синтетические смолы почти полностью вытеснили натуральные продукты в производстве некоторых типов эмалей горячей сушки. Некоторые важные классы синтетических красок, которые сохнут за счет испарения растворителя, как например полистирольные краски, уже отмечались (стр. 496).

Часто покрытие содержит несколько синтетических смол. Ларсон, например, дает состав красок воздушной сушки, содержащих одновременно поливиниловые и алкидные смолы, а некоторые другие краски горячей сушки, высыхающие в печи (5—15 мин. при температуре 175—190° С), содержат поливиниловые и мочевиноформальдегидные смолы; в обоих случаях растворители содержат ксилол и метилизобутилкетон, тогда как циклогексан добавляется как растворитель с высокой температурой кипения (в красках горячей сушки применяется также диоктилфталат в качестве пластификатора); краски воздушной сушки содержат нафтенатные сиккативы и пигментируются двуокисью титана (рутилом) с небольшой добавкой окиси сурьмы [72].

Следует отметить еще два класса материалов, имеющих применение для защитных покрытий, — это эпоксидные и полиэфирные смолы; чтобы получить покрытия, высыхающие при комнатной температуре, часто необходимо смешивать два или даже три компонента в последний момент, что может быть неудобным; однако если это неудобство приемлемо, то сушка может быть сделана сколь угодно быстрой; в некоторых случаях трудность, однако, заключается в том, что смесь склонна затвердевать в сосуде или (еще хуже) в краскораспылителе до окончания окраски.

Первые эпоксидные смолы были разделены на два класса; соответственно с тем добавлялись ли к ним амиды или амины, но теперь применяются и другие отвердители. Некоторые из первоначально применявшихся амидов давали неустойчивую краску в основном за счет гидролиза адсорбированными парами воды; первоначально применявшиеся амины обеспечивали лучшие свойства, но были ядовиты и вызывали дерматиты у некоторых людей (иногда также увеличивая способность некоторых других веществ вызывать дерматиты); позже, однако, другие отвердители, некоторые из которых — амины, вводились с успехом и не вызывали возражений [73].

Краски и лаки, основанные на ненасыщенных полиэфирах, обычно требуют двух присадок для прохождения реакции отверждения, а именно: кобальтовую составляющую (т. е. нафтенат кобальта) и органический пероксид

(так, например, перекись бензоила) или для низкотемпературного затвердевания перекись метилэтилкетона или дициклогексилпероксид); нафтенат кобальта может быть добавлен к смоле после получения от изготовителя без особого изменения срока годности, тогда как перекиси должны добавляться в последний момент.

Покрyтия, на основе эпоксидных смол и ненасыщенных полиэфиров, имеют во многих случаях огромное преимущество по сравнению с фенольноформальдегидными смолами, поскольку из них в процессе отверждения не выделяются вода или другие летучие вещества (реакции, протекающие при изготовлении смолы, исключают выделение воды). Для получения действительно водонепроницаемого слоя перспективным является применение такой краски, которая в процессе отверждения не выделяет воды. Такие связующие особенно пригодны для красок с металлическими пигментами и поэтому рассматриваются в следующей главе (стр. 565).

Однако краски из эпоксидных смол с обычными пигментами уже применяются, и наблюдения показали, что они ведут себя хуже в чистой воде, чем в морской. Некоторые из них показывают хорошую стойкость в щелочах и кислотах. Мак Ферланд считает, что эпоксидные смолы горячей сушки обладают значительно лучшей стойкостью в щелочах, органических растворителях и в большинстве кислот, чем краски воздушной сушки, хотя стойкость последних часто улучшается через несколько дней после нанесения. Покрyтия из эпоксидных смол рекомендуются для тех случаев, где в настоящее время применяется стекловидная эмаль, однако их стойкость в большинстве химических веществ не лучше стойкости стекловидной эмали, а иногда и хуже; они более устойчивы против скалывания, но менее стойки к царапанью [74]. По эпоксидным смолам читатель отсылается к литературе [75]. Смолы на основе полиэфиров рассматриваются в литературе [76].

**Хлорированный каучук.** Возможно, что наиболее важное применение хлорированный каучук находит в пигментированных цинком красках (стр. 563), однако другие основанные на нем краски имеют также хорошие свойства.

Этот продукт требует тщательного изготовления, и потребитель должен иметь опыт по выбору поставщика. На ранних стадиях изготовление красок этого типа встречало некоторые трудности, которые были преодолены, и эти краски получили хорошую оценку; это, возможно, побудило другие концерны к изготовлению таких красок. Некоторые из красок, поступившие в продажу позже, по-видимому, стали давать худшие результаты. Возможно, что присутствие хлористого водорода во многих случаях явилось причиной неприятностей. Работа Дих-Тегу заслуживает внимания, он улучшил стабильность краски вакуумной дистилляцией после хлорирования, которая удаляла последние следы хлористого водорода, ему также удалось получить растворы хлорированного каучука более низкой вязкости, чем ранее применявшиеся [77].

**Плакировочная пластмасса.** Относительно толстые покрытия листами из поливинилхлорида могут теперь применяться для плакирования стальных листов при помощи метода, разработанного в британской исследовательской ассоциации железа и стали. Покрытие обладает хорошей адгезией и устойчиво. Разработанный процесс позволит применять сталь в таких условиях, в которых она ранее считалась непригодной [78].

**Высокотемпературные краски.** Для высоких температур, при которых большинство органических соединений разлагается, заслуживают внимание два класса красок. Один из них содержит бутилтитанат и может быть пигментирован алюминием, если необходимо особо высокотемпературная стойкость, или цинком, если более важна коррозионная стойкость [79]. Другой основан на силиконовой смоле [80]. Эти два связующих при нагревании вместо разложения с образованием газообразных продуктов оставляют на поверхности нелетучие титан и кремний. Однако и некоторые более распро-

страненные красочные системы могут выдерживать температуру до 300° С, как показано в испытаниях Хадсона. Одна из них состоит из краски горячей сушки на основе 100 %-ной фенольной смолы, где нижний слой пигментирован окисью цинка и баритами, а верхний слой — железным гематитом. Другая система основана на портланд-цементе в литографской олифе [81].

Другие методы защиты от высоких температур основаны на керамических покрытиях и покрытиях серой (стр. 542).

### ИСПЫТАНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОТКРЫТОМ ВОЗДУХЕ

**Историческая справка.** Для выбора лучшего метода окраски стали с целью защиты ее от коррозии на всем земном шаре было проведено очень большое число испытаний на коррозионных станциях. Количество сведений, полученных в результате испытаний, столь велико, что если бы они все были использованы, то убытки от коррозии и стоимость защитных мер могли бы быть сегодня сильно уменьшены. Несмотря на то, что испытания проводились на образцах разной толщины, формы и размера и часто проводились по-разному, результаты испытаний разных серий в общем согласуются между собой.

Первая работа по атмосферной коррозии была проведена Американским обществом испытания материалов, первые отчеты которого датированы 1913 г.; морские испытания Института гражданских инженеров, проведенные большей частью ветераном коррозионных исследований Френдом, были начаты в 1920 г. Испытания, организованные лабораторией автора в Кембридже, большей частью проведенные Бриттоном, были начаты только в 1929 г. и включали около 3000 небольших образцов. Коррозионный комитет Института железа и стали начал несколько лет назад испытания серии образцов значительно больших размеров. Эти испытания проводились под энергичным руководством Хадсона. Позднее этот комитет реорганизовался в Коррозионный комитет британской ассоциации исследования железа и стали и некоторые из последних серий были проведены в содружестве с Фанкуттом, который уже окончил выдающиеся исследования в области защитных покрытий в кооперации с промышленностью. Тем временем в других странах также были начаты испытания на станциях, и одной из больших заслуг Хадсона является установление дружественных связей с коррозионистами за границей, опубликованием работ в странах, говорящих на английском языке.

Поведение окрашенного железа или стали будет зависеть от следующих переменных:

- 1) металлической подложки (главным образом содержания меди, серы и фосфора);
- 2) состояния поверхности (главным образом присутствия окарины, ржавчины, солей, влаги, грязи и старой краски);
- 3) выбранной краски, выбранного грунта, толщины слоя грунта и числа слоев лакокрасочной системы, что особенно важно;
- 4) атмосферы или окружающей среды, действию которой подвергается окрашенная поверхность.

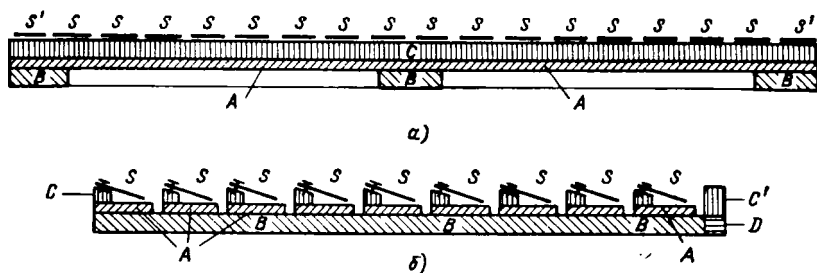
В некоторых программах испытания были введены все указанные выше четыре переменные, но самое большое влияние было уделено третьей переменной. Ссылки на современные работы приведены в соответствующих местах; здесь будут указаны только ранние отчеты и статьи. Первые американские испытания приведены в литературе [82], британские морские испытания в литературе [83].

**Испытания, организованные в Кембридже.** Испытания, проведенные автором, имели целью дать ответ на некоторые вопросы, которые он, правильно или неправильно, считал особо важными. Здесь позволено дать краткое

описание результатов, поскольку, как он считает, они являются основой воззрений, приведенных в этой главе. Они описаны в литературе [84].

Испытания были проведены на стальных образцах толщиной 1,1 мм, размеры образцов были  $7,5 \times 5,7$  см, на верхнем краю были оставлены неокрашенные полоски; образцы были выставлены под углом  $12^\circ$  к горизонту на раме, показанной на фиг. 98. Четыре основных коррозионных станции представляли: городскую атмосферу (Лондон), морскую атмосферу (Селсей Билл), сельскую атмосферу (Гранчестер Мидоу) и смешанную атмосферу с большим количеством угольного дыма зимой и малым количеством летом (Кембридж). Лондонские и Кембриджские образцы были поставлены на 7 лет, а образцы Селсей Билла должны были сниматься через 5 лет. В Гранчестер Мидоу, где коррозия была мала, некоторые испытания продолжались 9 лет.

Лондонский воздух был более неподходящим для хорошей защиты, чем морской воздух Силсей Билла, где были расположены испытательные стенды;



Фиг. 98. Кембриджские рамы для испытания окрашенных образцов (S):

*a* — продольный разрез; *б* — поперечный разрез.

там воздух был исключительно чистым и не содержал дыма. Коррозия в Кембридже была в 2,9—3,5 раза больше, чем в Гранчестер Мидоу, расположенном на расстоянии примерно в 1,5 км, несомненно, благодаря действию сернистых соединений из угольного дыма в Кембридже и их отсутствию в Гранчестер Мидоу.

Одно- или двухслойное покрытие дает практически полную защиту в Лондоне в течение 7 лет; грунт был изготовлен из свинцового сурика в льняном масле, а верхний слой из гематита в подходящих связующих. Такая же двухслойная лакокрасочная система с обычной окисью железа в льняном масле в качестве верхнего слоя была немного хуже; аналогичная трехслойная система (свинцовый сурик с двумя последующими слоями окиси железа) дала прекрасные результаты. Однако три слоя окиси железа оказались неустойчивыми в Лондоне, показав, что окислы железа хуже, чем свинцовый сурик в грунтовочном покрытии; в Кембридже три слоя окислов железа давали прекрасную защиту в течение 7 лет при условии, если сталь была очищена от окалины; как уже отмечалось выше, образцы, на которых под слоем краски была окалина, почти всегда вели себя хуже, чем образцы без окалины.

Свинцовый сурик, который, как это уже указывалось, лучше, чем окись железа, был еще улучшен введением окиси свинца. Смесь хромата цинка и окислов железа дала в Лондоне даже лучшие результаты, чем свинцовый сурик, и одинаковые результаты в Кембридже; грунтовочное покрытие, пигментированное металлическим свинцом, дало хорошие результаты под слоем окиси железа, но при испытании в виде однослойного покрытия дало худшую защиту, чем многие другие покрытия.

Некоторые краски были разработаны с целью устранения изменения объема, которому подвергается ряд связующих при высыхании; обычно

льняное масло имеет тенденцию к усадке, а тунговое — к расширению; была изготовлена смесь тунгового и уплотненного льняного масел, причем были взяты такие соотношения, при которых усадка и расширение компенсировали друг друга. В том случае, когда этой смесью заменялось рафинированное льняное масло, на образцах, покрытых свинцовым суриком и окисью железа, а также на образцах с двумя слоями окислов железа защитные свойства заметно улучшались. Эти результаты заслуживают внимания, хотя технологам лакокрасочникам известны другие пути устранения нежелательных изменений объема.

Интересующиеся составом масляных красок, не содержащих синтетических веществ, могут ознакомиться с литературой [85].

**Испытания, организованные британскими комитетами.** Широкие испытания окрашенных стальных пластин, проведенные примерно на 20 станциях во всех частях света, были организованы Хадсоном — представителем Коррозионного комитета института железа и стали (который позже реорганизовался в коррозионный Комитет Британской исследовательской Ассоциации железа и стали). Эти испытания детально описаны в пятом отчете Института железа и стали [86]. Шестой отчет находится в печати и в литературе [87].

Практические выводы, сделанные из этих испытаний и эксплуатационных наблюдений, суммированы в небольшой книге Фенкатта и Хадсона [88].

Упомянутая книга должна быть изучена и, если возможно, должны быть изучены также отчеты Хадсона. Здесь можно отметить лишь самые главные положения. Фенкатт и Хадсон суммировали проблему четырьмя словами: подготовь тщательно; грунтуй ингибитивно. Они обратили внимание на тот факт, который так часто игнорируется: правильная подготовка стали может быть важнее, чем правильный выбор краски, и даже самая лучшая лакокрасочная схема не будет вести себя хорошо на плохо подготовленной поверхности и, напротив, плохая окраска, произведенная по хорошо подготовленной поверхности стали, иногда дает удивительно хорошие результаты. Однако они не рекомендуют применения дешевых красок, рассматривая это как ложную экономию, в связи с тем, что в некоторых случаях стоимость краски значительно меньше стоимости процесса окраски (см. стр. 495 этой книги).

Кроме того, эти авторы заострили внимание на необходимости применения соответствующих толщин краски (около 0,12 мм), для чего требовалось нанесение последовательно ряда относительно тонких слоев. Это здравый совет для нанесения применяющихся в настоящее время красок (см. также стр. 533); но для получения рекомендованной толщины необходимо наносить не менее трех, а большей частью четырех слоев краски.

Состав стали (кроме нержавеющей) влияет на результаты значительно меньше, чем только что отмеченные факторы, но присутствие небольших количеств хрома, меди или никеля в стали создает то преимущество, что низколегированная сталь будет корродировать значительно медленнее, чем обычная сталь, на случайно оставшихся непрокрашенными участках или участках с поврежденной краской, а также на поверхностях, которые не сразу перекрашивались после разрушения старой краски.

Что касается методов подготовки поверхности, то данные о сроке службы краски, приведенные в табл. 19 (стр. 516), ясно показывают на преимущества, которые дает удаление окалины перед окраской травлением, а еще лучше пескоструйной обработкой.

Что касается технологического процесса травления, то метод Футнера (стр. 371) дает лишь небольшое преимущество по сравнению с обычным травлением в серной или соляной кислоте, как это делал Хадсон; если травление в этих двух кислотах производится неаккуратно, то в этом случае будет выявляться преимущество обработки в фосфорной кислоте. В случае применения абразивной обработки для очистки стали авторы указывают на важ-



ность нанесения слоя краски с минимальной толщиной 0,125 мм, в противном случае будет существовать опасность, что острые выступы на грубой поверхности не будут покрыты краской.

Огневая очистка описана как «относительно дорогая», но имеет то преимущество, что необходимое оборудование — переносное; указывается, что эта обработка дает худшие результаты по сравнению с дробеструйной обработкой и травлением.

Авторы рекомендуют, чтобы окраска производилась как можно быстрее после удаления окалины; 7 дней воздействия наружного воздуха на неокрашенную поверхность, которое вызвало заметную коррозию, снизили срок службы краски, тогда как хранение в течение месяца в помещении, которое не вызвало заметной коррозии, оказало мало влияния на окраску.

Что касается выбора краски для грунтовочного слоя, то ранние испытания Хадсона показали хорошее поведение свинцового сурика в льняном масле — краска, изготавливаемая согласно Британской спецификации 2523 (1954). Два слоя такой краски, покрытые двумя слоями красного железного сурика, защищали сталь в течение 13 лет в промышленной атмосфере Шеффельда и 17 лет в морской атмосфере Калшота.

Последние результаты показали, что некоторые другие пигменты с льняным маслом в качестве связующего дают даже лучшие результаты, что видно из данных, полученных в Дерби (промышленная атмосфера) и Бриксхеме (морская атмосфера). Эти данные приведены в табл. 20.

Таблица 20

Срок службы лакокрасочных покрытий в Дерби и Бриксхеме (Хадсон)

Покрытие	Время в годах до появления ржавчины на 0,5% поверхности	
	В Дерби	в Бриксхеме
Свинцовый сурик (по Британской спецификации 2523)	4,5	7,2
Основной сульфат свинца 40; тетроксихромат цинка 40; асбестин 20	>7,0	6,9
Окись цинка 40; тетроксихромат цинка 40; асбестин 20	>6,9	>7,9
Основной сульфат свинца 60; хромат цинка 20; асбестин 20	6,0	>8,4
Свинцовый сурик 40; свинцовые белила 40; асбестин 20	5,2	>8,4

Фанкут и Хадсон привели также состав верхних отделочных слоев, рекомендуемых в различных странах света, среди них красная окись железа, свинцовые белила (часто темнеющие в практике) и различные смеси алюминия и гематита. Они считают, что каменноугольные и битумные краски более эффективны в качестве верхних слоев, чем в качестве грунтовочных покрытий, и указали на то, что их свойства могут быть значительно улучшены введением алюминиевой пудры.

Что касается времени года для окраски, то они предпочитают период между апрелем и сентябрем и считают желательным избегать декабрь и январь. Сравнение результатов нанесения краски кистью и распылением показывает на некоторые преимущества покрытий, нанесенных пульверизатором, но авторы отмечают, что это, по-видимому, связано с их несколько большей толщиной. В книге есть глава, посвященная перекраске старых стальных конструкций.

**Испытания и опыт в других странах.** Много ценных информации было получено в 1955 г. на симпозиуме, организованном в Лондоне коррозионной группой общества химической промышленности, на котором присутствовали

гости из многих стран. Здесь могут быть приведены лишь некоторые положения, и читатели должны ознакомиться с приведенной ниже литературой, в которой для удобства включены некоторые иностранные работы, приведенные в других местах. Дискуссия, проведенная на симпозиуме, требует специального изучения [89].

Шведские испытатели выявили важность толщины слоя — фактор, на котором также заострил внимание Хадсон (стр. 530). Однако шведские данные указывают, что основное влияние оказывает толщина грунта при сохранении постоянной суммарной толщины покрытия 40 мк; с увеличением толщины грунтовочного покрытия долговечность покрытия постепенно увеличивается. Нилен и Трёгерд рекомендуют два слоя грунтовочного покрытия и два слоя верхнего покрытия для сильно агрессивных атмосфер; два слоя грунта и один верхний слой для средних по коррозионной активности атмосфер и по одному слою для легких атмосферных условий [90].

Бельгийские испытания выяснили много важных положений. Одна серия показала, что замена железного сурика свинцовым суриком в масляной краске увеличила срок службы покрытия примерно в 3 раза после 10 лет; применение плохого грунта представляет собой ложную экономию и хорошие верхние покрытия не могут компенсировать неправильного выбора грунтовочного покрытия. Другая серия образцов показала, что современные лакокрасочные композиции (основанные на синтетических материалах), по-видимому, хуже, чем классические грунты, как например свинцовый сурик в льняном масле или смесь свинцового сурика и окисла железа в литографской олифе и льняном масле. Однако третья серия показала, что алкидные грунтовочные покрытия, пигментированные соответствующим образом смесью пигментов, могут дать прекрасные результаты, особенно в агрессивных атмосферах; рекомендуемая смесь состоит из хромата цинка и основного сульфата свинца в алкидной смоле с небольшой добавкой окиси цинка и асбестита. Ван Риссельберг и Берман высказали точку зрения о том, что испытания на коррозионных станциях никогда не будут полностью удовлетворительными и поставили вопрос, оправдывают ли себя затраты на такие испытания и что, может быть, более фундаментальные исследования, имеющие целью исследовать механизм защиты, дадут лучшие результаты. Для изучения этой точки зрения читатели отсылаются к литературе [91].

На том же симпозиуме была представлена работа французского исследователя Дешо, касающаяся основ защиты окраской. Он указал, что в порах лакокрасочного покрытия анодные и катодные реакции образуют кислоту и щелочь, щелочь препятствует использованию омыляющихся материалов. В определенных условиях возможно закупоривание пор мелом, окисью магния или ржавчиной; для получения закупоривания ржавчиной пигмент должен быть либо окислительным, либо щелочным. В присутствии свинцового сурика анодная реакция дает высший окисел железа в непосредственной близости от металла. В условиях, где четырехслойное покрытие, пигментированное окислами железа, служит только 4—6 лет, два слоя свинцового сурика, покрытые двумя слоями окислов железа, служат 11 лет; здесь еще раз показано преимущество свинцового сурика как грунта [92].

Статья Бигоса дает солидный обзор по практике защиты в США. Он высказывает некоторые не совсем обычные взгляды. Он утверждает, что если разрушенная окалина оказывает очень вредное влияние в сильно агрессивной среде, то она может быть относительно безвредной в атмосфере средней активности (он указывает, что имеет ввиду прочно держащуюся окалину, не потерявшую сцепления с металлом в результате ржавления). Относительно разных атмосфер он утверждает, что американские промышленные атмосферы очень коррозионно-активны при испытании на открытых стендах, но начальная скорость коррозии (0,125 мм) быстро падает до 0,0125 мм в год; в морской атмосфере начальная скорость коррозии ниже, но она уменьшается во вре-

мени медленнее, так что после 10 лет испытания скорость коррозии в промышленных и морских атмосферах может быть примерно одинаковой [93].

Результаты голландских испытаний периодически публикуются в виде серии специальных отчетов [94]. Главные данные, приведенные ниже, взяты из отчета № 32, опубликованного в 1955 г. Испытания проводятся на опескоструенных образцах, согнутых посередине с таким расчетом, что одна часть испытывается в горизонтальном положении, а вторая наклонена под углом 135°; обе поверхности разделены далее на четыре части; две части справа покрыты одним слоем грунта, а две части слева — двумя слоями грунта; поверхности, прилегающие к месту изгиба, также покрыты двумя слоями покрытия, пигментированного окисью цинка и титана. Применение свинцового сурика в качестве грунта с последующим нанесением покровного слоя приводило к более быстрому разрушению, чем когда покровного слоя не было; два слоя свинцового сурика давали лучшую защиту, чем один слой. Покрытия с окислами железа дали плохие результаты при применении их в качестве грунта, но можно разбавлять свинцовый сурик 50% окислов железа без ухудшения свойств<sup>1</sup> при условии применения сырого льняного масла; литографская олифа была немного хуже, а «водостойкий лак» дал заметно худшие результаты; это замечание относится к свинцовому сурику, испытанному без покровной краски.

Многие голландские результаты хорошо согласуются с данными из других стран, но в одном вопросе они существенно расходятся. На конференции, организованной в Брюсселе в июле 1954 г. (А.В. Е. М.), Лобри и Брёйн утверждали, что опескоструенные поверхности дают лучшие результаты, если они подвергались коррозии перед окраской; большинство британских докладчиков не соглашалось с этим, и это расхождение во мнениях, возможно, определяется различиями мест испытания или сезона года, в течение которого происходило ржавление; результаты Мэйна (стр. 510) показывают, что эти факторы могут играть существенную роль.

**Толщина покрытий.** В настоящее время обычно считают необходимым получать пленки минимальной толщины. Возможно, что для красок, принятых в настоящее время, необходимо придерживаться определенной толщины. Можно, однако, надеяться, что если мы будем в данный момент настаивать на минимальной толщине, то это поведет к разработке новых красок, которые будут обеспечивать защиту даже при малой толщине. Считали, что если количество наносимой краски слишком мало, то выступы на голом металле будут оставаться непокрытыми, так как краска будет заполнять только углубления между выступами. Эта картина, по-видимому, не реальна; невозможно, чтобы выступы оставались полностью непокрытыми; возможно, что в случае применения некоторых красок на выступах будет оставаться только слой прозрачного связующего, а частицы пигмента будут собираться в углублениях; однако возможно распределить пограничные энергии четырех рассматриваемых фаз (металл или окись металла, связующее, пигмент и воздух) так, что бы получилось равновесие (т. е. такое положение, при котором суммарная энергия минимальна), при котором даже выступы будут покрыты пигментом. Несомненно, при этом будут получаться покрытия менее красивые на вид и для некоторых случаев непригодные по другим причинам, поскольку неровная поверхность имеет тенденцию запыляться, а на кораблях тормозить ход. Однако с точки зрения защиты от коррозии было бы желательным разработать краску, дающую тонкое покрытие, обладающее указанными выше свойствами. Даже для существующих красок можно было бы, по-видимому, уменьшить толщину покрытия, если устранить пыль, — взгляд, высказанный в работе [96].

<sup>1</sup> Из других источников известно, что при правильном применении содержание свинцового сурика может быть уменьшено до 30% без изменения эффективности покрытия [95]

**Количество слоев.** Вопрос о количестве слоев и вопрос о суммарной толщине не одно и то же. Если несколько слоев наносится один на другой, то маловероятно, что случайно непокрашенные участки в одном слое будут совпадать с непрокрашенными участками, получающимися при нанесении следующего слоя; то же самое справедливо и в отношении дефектов, вызываемых закрашиванием отдельных свободных волосков кисти, частиц сажи и других аналогичных частиц. Таким образом, при некоторой определенной общей толщине покрытие, полученное из большого числа последовательно нанесенных слоев, будет иметь меньше сквозных дефектов, чем покрытие, полученное нанесением меньшего числа более толстых слоев; однако увеличение числа слоев требует большей затраты труда, и, следовательно, больших расходов, кроме того, что оно требует большего времени для выполнения работы. Там, где выбранные краски в толстых слоях получают лучшими по качеству, краска делается такой густоты, чтобы необходимая толщина могла быть получена за один раз.

### ОКРАСКА МОРСКИХ СООРУЖЕНИЙ

**Окраска кораблей.** Окраска внешней части судов включает три операции: 1) подготовку поверхности; 2) нанесение краски с целью предохранения от коррозии; 3) нанесение слоя, имеющего целью предохранение от обрастания (т.е. обрастания водорослями и морскими животными организмами, которые при своем появлении будут снижать скорость хода корабля и повышать расход топлива). Из этих трех операций на первую слишком часто не обращают внимания, тогда как третья касается коррозионистов лишь косвенно, поскольку медные и ртутные соединения, применяемые для необрастающих красок, могут сами влиять на защиту от коррозии. Следует отметить, однако, что периодическая постановка кораблей в сухой док с целью возобновления необрастающей краски удобна для наблюдений за коррозионным состоянием поверхности.

**Предварительная подготовка перед окраской.** Подготовка поверхности корабельных листов перед окраской имеет огромное значение. Британское адмиралтейство длительное время считало важным травление листов. Однако практика удаления окалины «действием погоды», т.е. когда окалина удалялась за счет ржавления при хранении листов в складах во время строительства, часто также давала хорошие результаты и могла бы дать еще лучшие результаты, если бы складирование листов, ожидающих своего использования, производилось систематически, с таким расчетом, чтобы каждый лист получал свою дозу «влияния погоды». Окалина на обеих сторонах прокатанного листа иногда несколько различна и удаляется «действием погоды» с различной скоростью. Этот факт необходимо иметь в виду.

Хадсон нашел, что в отличие от окраски наземных конструкций при окраске морских сооружений лучшие результаты получаются, если свежеччищенная от окалины поверхность подвергается ржавлению перед окраской. Это говорит о том, что удаление окалины «действием погоды», неудовлетворительное для наземных конструкций, может быть с успехом применено в настоящее время для кораблей. Однако необходимо иметь в виду несколько моментов. Увеличение скорости строительства кораблей может привести к тому, что листы, которые при медленной постройке полностью очищаются от окалины к моменту первой окраски, при новых условиях будут иметь окалину на большей части поверхности. При наличии большого катода (поверхность, покрытая окалиной) и маленького анода (трещины в окалине) это приведет к образованию язвенной коррозии. Необычно долгий период хорошей погоды, который мешает быстрому ржавлению под слоем окалины, может привести к такому же результату. Другим ухудшающим фактором является изменение конечной температуры во время прокатки, что приводит

к получению различных типов окалины (стр. 372). Таким образом, метод удаления окалины «действием погоды» не может быть признан надежным. Если он принят, необходимо принять меры к удалению плохо держащейся окалины, ржавчины и других частиц перед нанесением краски.

Желательность удаления окалины с корабельных листов перед окраской отмечается американскими исследователями. Филд считает, что серьезной опасностью является не общая коррозия, а питтинг, возникающий электрохимически за счет: 1) блуждающих токов от береговых источников (см. стр. 275); 2) токов, возникающих при контакте с другим материалом (так, например, бронзовым винтом) или 3) токов, текущих между голой сталью и сталью с прокатной окалиной. Фотографии, приложенные к его статье, заслуживают внимания [97].

**Выбор красок.** Первое требование к морской краске: применение связующего, которое противостояло бы размягчению и отслаиванию под действием щелочи, образующейся при катодной реакции, было уже отмечено раньше (стр. 509). В тех случаях, где применяется катодная защита, это, по-видимому, является основным; это требование постепенно принимается и для других случаев. Американская виниловая схема является указанием на изменение общепринятого мнения.

Что касается пигментирования, то одно время для окраски кораблей широко применялся свинцовый сурик, однако он потерял сейчас свое значение, по крайней мере, для подводной части корабля. Хадсон и его сотрудники испытали большое число комбинаций различных пигментов для морских красок главным образом на стальных листах, прикрепленных к паромам. Некоторые из лучших комбинаций содержат основной сульфат свинца; он, по-видимому, взаимодействует со связующим с образованием мыл, которые, в свою очередь, разрушаются с образованием ингибирующих соединений, похожих на те, которые получил Ван Руйен (стр. 502). Прекрасная краска, которая, как мы понимаем, была применена с успехом для корпуса лайнера «Куин Элизабет», содержит основной сульфат свинца, алюминиевую пудру, естественный пигмент, состоящий в основном из окиси железа и барита в связующем, составленном из фенольноформальдегидной смолы, литографской олифы и тунгового масла [98].

Кингкампе установил, что для верхней части корпуса корабля в прошлом широко применялись краски, содержащие свинцовый сурик и графит, но в настоящее время преимущество отдается краскам на основе алкидных смол, содержащих хромат цинка, которые дешевле, быстро сохнут и обладают большей твердостью. Для применения под водой заслуживают внимания краски, предложенные Хадсоном, а также одна американская краска на основе виниловой смолы, пигментированной свинцовым суриком, дающая в сухом виде пленку толщиной 0,1—0,15 мм с последующим нанесением необрастающего покрытия, содержащего закись меди и смолу. Суммарная толщина составляет 0,25 мм; эта смесь обеспечивает прекрасную защиту против коррозии, дает гладкую поверхность и прекрасные свойства против обрастания [99].

Применяющаяся на американских подводных лодках и других конструкциях лакокрасочная система основана на сополимере винилидхлорида и акрилонитрила [100].

Для покрытия ватерлинии применяется специальная краска, отличающаяся как от той, которая применяется для постоянно погруженной части, так и от той, которой покрывается часть корпуса, постоянно находящейся на воздухе. Длительное время для этой зоны применялись черные краски на основе каменноугольной смолы и битума, и они давали удовлетворительные результаты. На судах Британского резервного флота эта поверхность отделялась одной из железобетонных красок, разработанных в Кембридже, E412 (стр. 566) с последующим нанесением двух слоев краски на основе

хлорированного каучука; краска марки Б412 была выбрана потому, что она обладала хорошими антикоррозионными свойствами и не содержала органического вещества, которое могло разрушаться щелочью [101].

**Меры против обрастания.** Эта книга — не место для обсуждения необрастающих составов, сравнительных достоинств различных токсических веществ и состава связующего, которое обеспечивало бы не слишком быстрое и не слишком медленное их растворение. Однако, поскольку работа Гарриса, Пиффинга и его сотрудников была проведена для Коррозионного комитета института железа и стали и содержит научные биологические и химические положения по проблеме, ранее рассматривавшейся только эмпирически, мы считаем уместным дать здесь соответствующие ссылки на эти работы [102].

Защита от обрастания — не простая проблема и не может зависеть исключительно от растворимости присутствующих токсических веществ, но растворимость и скорость растворения этих веществ могут в значительной степени влиять на коррозию; поэтому здесь уместно отметить, что растворимость этих веществ в морской воде может отличаться от растворимости их в дистиллированной воде. Рагг отмечает, что окись ртути в 4 раза более растворима в воде Балтийского моря, чем в дистиллированной воде; желтая окись на 15% более растворима, чем красная. Из медных соединений, которые он испытал ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCN}$  и  $\text{CuCNS}$ ) цианиды  $\text{CuCN}$  были наиболее растворимыми в морской воде [103].

Было установлено, что металлический цинк обладает незначительными противобрастающими свойствами, поэтому сомнительно, чтобы он мог быть использован для практических целей; возможно, что слой цинка, нанесенный шоопированием на стальной корпус, не сможет заменить хорошего противобрастающего слоя, содержащего медь или ртуть. Различные мнения по этому поводу приводятся в литературе [104].

### ОКРАСКА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Предварительная обработка оцинкованного железа.** Одной из проблем, возникающих при окраске оцинкованного железа, является трудность получения хорошей адгезии. Если крыша из гофрированного оцинкованного железа окрашивается непосредственно после ее изготовления, то краска может скоро облупиться. Одно время домовладельцам было рекомендовано оставлять блестящий цинк неокрашенным до тех пор, пока он не потускнеет. Это, несомненно, улучшает адгезию, возможно, потому, что пористые продукты коррозии цинка создают механическую адгезию; однако часто было неудобным наносить краску точно в определенное время, особенно потому, что одна часть крыши, возможно, могла достигнуть требуемого состояния поверхности быстрее, чем другая. Если окраска задерживалась на слишком длительное время, то в местах, где цинковое покрытие разрушалось полностью, появлялась ржавчина и тогда становилось трудным прекратить коррозию обычными красками, однако краски, пигментированные металлическим цинком, давали хорошие результаты в таких условиях (стр. 563). Был дан ряд предложений по ускорению коррозии цинка с целью получения поверхности, пригодной для нанесения краски вскоре после изготовления крыши; один раствор, рекомендованный несколько лет назад, содержал медные соли, тогда как другой содержал соляную кислоту в этиловом или бутиловом спирте; автору это кажется нецелесообразным, поскольку здесь имеется определенный риск, что под краской могут остаться следы медных солей и хлоридов.

Фосфатная обработка цинка считается благоприятной (стр. 519), но в «кронак-процессе» применяется окунание в подкисленный раствор бихромата натрия; в этом процессе прельщает его быстрота (необходимое

время составляет 5—10 сек. при обычной температуре). Кларк и Андриу рекомендуют 150—200 г/л бихромата натрия с добавкой 5—9 г/л концентрированной серной кислоты; если содержание кислоты слишком низкое, то образующиеся пленки слишком тонки, если оно слишком высоко, то получается плохая адгезия, возможно в связи с выделением водорода. Радужные пленки, получающиеся при оптимальных условиях, защищают поверхность во влажных условиях и солевом тумане; коричневые пленки менее качественны. Пленка нормально содержит 20% воды и дегидратация уменьшает защитные свойства; хранение в нормальных условиях перед окраской не уменьшает защитных свойств пленки, хотя оно снижает растворимость химических соединений, составляющих пленку. Пленка может быть толщиной примерно 0,0005 мм и содержит как трех-, так и шестивалентный хром. Некоторые исследователи рассматривают пленку как резервуар, который постепенно выделяет пассивирующие ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; Кларк считает, что она работает как внутренний барьер. Вопрос обсуждается с разных точек зрения в литературе [105].

После решения вопроса о методе предварительной подготовки необходимо выбрать краску для нижнего слоя. Ценность металлического цинка в качестве пигмента для этих условий общепризнанна, но существуют расхождения в отношении сравнительных защитных свойств: 1) богатой цинком краски (стр. 563) и 2) краски, пигментированной смесью металлического цинка и окиси цинка. Старые оцинкованные крыши, которые начали ржаветь, были с успехом покрыты смесью окиси цинка и алюминиевой пудры с последующим нанесением верхнего слоя, содержащего два чешуйчатых пигмента — алюминий и гематит; как уже было отмечено выше, некоторый успех был также достигнут применением богатой цинком краски.

Конечно желательно найти такую краску, которую можно наносить на оцинкованную крышу без предварительной фосфатной или хроматной обработки.

Есть основания предполагать, что плумбат кальция может разрешить эту задачу; другой путь решения этой задачи (одобренный в США) заключается в нанесении винилацетатной эмульсионной краски, которая содержит эмульгаторы и смачивающие вещества так, что присутствующие на поверхности жиры эмульгируются и тем достигается хорошая адгезия. Однако еще слишком рано говорить о том, можно ли будет полностью разрешить указанную проблему этими путями. Более полную информацию по данному вопросу смотри в литературе [106].

**Краски для алюминия.** При окраске алюминия и его сплавов необходимо особое внимание обращать на щели и углубления. В различных конструкциях обычно применяются сборочные компаунды (густые пасты, обычно содержащие хроматные пигменты). Мasticой заполняются щели между отдельными элементами конструкции, а вокруг места соединения наносится краска; окраска свободных доступных поверхностей менее важна, а иногда, возможно, не нужна. Утверждение поставщиков, что алюминий никогда не требует окраски, должно быть отвергнуто, особенно потому, что тип людей, для которых предусматривается это утверждение, не отличают алюминий от его сплавов и от плакированных, шоопированных, анодированных и непокрытых материалов. Однако если алюминиевые сплавы покрыты подходящей краской, то перекраска их может проводиться значительно реже, чем это необходимо для стали.

Алюминий и его сплавы часто подвергаются предварительной обработке перед окраской либо анодированием, либо по одному из химических процессов, описанных на стр. 232—234, главная задача заключается в том, чтобы обеспечить полную обработку поверхности в углублениях. На первый взгляд, это требование кажется самым простым и осуществляемым простым окунанием. В процессе анодирования плотность тока ниже всего в углублениях; однако, поскольку более выступающие поверхности покрываются окисным

слоем, обладающим изоляционными свойствами, ток будет направляться в углубления так, что практически все части поверхности будут покрыты при условии, если поверхность очищена от жировых загрязнений и нет воздушных мешков на отдельных участках конструкции.

Краски, применяемые для алюминия и его сплавов, обычно пигментированы хроматом цинка или тетрахроматом. Ригг и Скерри в своих испытаниях на открытом воздухе на промышленной, морской и сельской станциях нашли, что эти два пигмента значительно лучше, чем окись железа, которая, однако, применяется для средних условий [107].

Были высказаны различные мнения по вопросу применения красок со свинцовым суриком для алюминия. Некоторые авторы рекомендуют плумбат кальция, тогда как другие считают, что нужно избегать все свинцовые соединения. Ригг и Скерри нашли, что свинцовосуричный грунт безусловно вреден для легких сплавов (хуже для магниевых, чем для алюминиевых). Опыты Прайра указывают на возможные причины ошибки опыта; он нашел, что из водных вытяжек металлического свинца или окиси свинца (глета) на алюминий осаждается свинец и увеличивает его коррозию, тогда как водные вытяжки свинцового сурика никогда не давали осаждения металлического свинца или увеличения коррозии; причина отсутствия осаждения металлического свинца, заключалась в сравнительно низком значении pH; было найдено, что ленолеат свинца является прекрасным ингибитором для алюминия и тормозит гальваническую коррозию, которая обычно возникает при контакте алюминия со свинцом [108].

В условиях эксплуатации, однако, может оказаться трудным предвидеть, будут ли условия способствовать или препятствовать процессу осаждения металлического свинца и в настоящее время, по-видимому, можно считать нежелательным применение свинцовых красок без тщательного изучения условий эксплуатации.

Кларк рассматривает алюминий как лучшую, чем сталь, основу для нанесения красок; при правильном выборе красок это возможно верно. Он рекомендует хромат цинка в льняном масле для грунтовочного слоя, верхний слой краски выбирается с учетом стоимости и эстетического вида [109].

Несмотря на все сказанное выше, могут встретиться такие ситуации, где алюминий лучше оставлять неокрашенным, по крайней мере, на выступающих поверхностях (заполнение щелей краской или сборочным компаундом — обычно правильная предосторожность).

Чемпион указывает, что, если краска адсорбирует влагу, коррозия может возрастать; некоторые сплавы могут быть в определенных условиях оставлены без защиты. Его исследования приводятся на стр. 543.

Поступают жалобы на плохую адгезию краски на обычной поверхности алюминия даже тогда, когда она тщательно обезжирена; химическая обработка или анодирование часто улучшают результаты. Однако различные краски в этом отношении отличаются друг от друга. Считают, что эпоксидные смолы обладают хорошей адгезией на алюминиевых сплавах, обезжиренных в парах (стр. 569), и не дают хорошей адгезии при обработке другими методами [110].

Возможно, что лучшим методом для получения адгезии является применение моющих праймеров (стр. 521).

**Краски для магния.** Защита магниевых сплавов отличается от защиты алюминия. Незащищенный металл заметно выделяет водород из солевых растворов, и простая окраска не прекращает этого процесса. Металл прежде всего требует химической обработки (обычно в хроматной ванне) и затем окраски (обычно с хроматным пигментом в первом слое).

Из двух важных классов магниевых сплавов, содержащих соответственно алюминий и цирконий, первый получает защиту непосредственно после



хроматной обработки, но если после обработки они покрыты подходящей краской, то оба сплава получают эффективную защиту.

Если магний помещен в раствор хромата, то небольшое его количество переходит в раствор и на его поверхности образуется защитная пленка (возможно, окись хрома примерно следующего состава:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ ). Эта пленка возникает успешно лишь при некотором определенном значении pH и поэтому эффективно работающая ванна должна быть буферирована. В ванне, содержащей бихроматы и аммонийные соли, образование бихромата из хромата мешает слишком большому падению pH, тогда как улетучивание аммиака в воздух предотвращает слишком большое возрастание значения pH [111]. Приведенная ниже классификация процессов, частично применяющихся в Англии, основана на брошюре [112].

1. Кислая хроматная ванна, содержащая бихромат натрия и азотную кислоту; эта ванна применяется для грубых отливок и листов [113].

2. Так называемая получасовая ванна «R. A. E.», применяющаяся в кипящем виде и содержащая бихромат калия, бихромат аммония, сульфат аммония и аммиак в количествах, выбранных для получения необходимого pH при обработке различных сплавов; ванна применяется для механически обработанных изделий с небольшими допусками на изменение размеров [114].

3. Хромомарганцовистая ванна, содержащая бихромат натрия или калия с серноокислым марганцем и серноокислым магнием, применяемая в холодном или горячем виде (удовлетворительные пленки образуются за 3—10 мин. при температуре кипения); ванна применяется для разных сплавов, особенно для сплавов, содержащих цирконий [115].

4. Кислые селенистые ванны; эти ванны применяются для заживления повреждений, возникающих на пленках, полученных в хроматных ваннах. Селеновый процесс, разработанный Бенгоу и Ультб, заключается в погружении в ванну, содержащую селеновые кислоты и хлористый натрий. При этом образуются пленки селена путем простого замещения; ванна может применяться холодной и обычно достаточно выдержки 5—10 мин.; для некоторых сплавов предпочтительно применение ванны, содержащей селенит натрия и фосфорную кислоту. Пленка до некоторой степени самозалечивающаяся; если в пленке делается царапина, то селенистый водород, получающийся при разложении селенита магния в порах, осаждает свежий селен на открытых поверхностях. Необходимы предосторожности против отравления селенистым водородом, особенно если обработка должна производиться в небольшом помещении [115].

Электронографические исследования различных покрытий приведены в литературе [116], включая также и покрытие из фтористых ванн, описанных ниже.

Много попыток было сделано по анодированию магния. Окись магния сравнительно растворима, но фторид магния обладает низкой растворимостью и может быть основой для защитной пленки. В немецком процессе «Флюссал» применяется ванна, содержащая фториды калия и аммония одновременно с двузамещенными фосфатами калия или аммония. Этот процесс, а также другие немецкие процессы описаны Маху [117], некоторые французские процессы основаны на применении переменного тока и рассматриваются в литературе [118].

Из других электрохимических процессов, нашедших применение, лучший заключается в обработке переменным током в 10%-ном растворе бифторида аммония при постепенном повышении напряжения до 90—120 в; ток уменьшается по мере возникновения пленки. Этот процесс (иногда описываемый под названием анодирование) является процессом очистки и удаления уже существующих пленок и различных загрязнений, которые могут вызвать коррозию. Фтористая пленка, описанная выше, имеет ограниченные защитные свойства, но может служить для увеличения адгезии краски; дополни-

тельно к этому процессу изделия могут подвергаться погружению в обычную хроматную ванну, которая растворяет фтористую пленку и создает на ее месте другую более защитную пленку.

Практическим возражением против многих электрохимических процессов обработки магния является требуемые высокие напряжения. Сравнительно новый американский низковольтный процесс для получения хроматных пленок будет рассмотрен с интересом; он описан в работе [119].

Моющие праймеры (стр. 521) также применялись для предварительной обработки магниевых сплавов.

Что касается красок для покрытия магния после предварительной обработки следует указать, что нижний слой должен быть пигментирован хроматами, следующий — алюминием, тогда как наружный выбирается в соответствии с требованиями цвета и других свойств; гидрофобность и высокий глянец являются положительными свойствами, так как они мешают прилипанию сажи или других загрязнений, могущих вызвать коррозию. Все краски, предназначенные для магния, не должны содержать свинцовых и железных соединений. Связующие должны быть устойчивыми в щелочи. Иногда применяются алкидные смолы, но в настоящее время предпочитают эпоксидные смолы, особенно те, в которых в качестве отвердителя применяются амиды. Одна из систем, которая дает, как указывают, очень эластичные покрытия, износостойкие и обладающие исключительно хорошей адгезией, состоит из эпоксидной краски, пигментированной хроматом цинка, полимеризованной при температуре 180° С в течение 15 мин. — первый слой, второй слой, пигментированный алюминием, высушенный при тех же условиях; и третий слой — черная краска горячей сушки, высушенная при температуре 200° С в течение 30 мин. Все болты, винты и другой крепеж должны быть отделаны до постановки на место [120].

### ДРУГИЕ НЕЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

**Толстые органические покрытия.** Относительно толстые слои пластмасс или резины (натуральные или синтетические) часто применяются для облицовки баков из других материалов с целью предотвращения попадания коррозионно-активной жидкости на металлическую фазу. К этим покрытиям предъявляются два требования: они должны обладать прочным сцеплением со сталью и обладать стойкостью к жидкости. Иногда получить хорошую адгезию не представляет затруднений, но для этого требуется специальная обработка. Резина, например, обычно не имеет сцепления со сталью, но адгезия может быть достигнута, если сталь предварительно покрыть латунью гальваническим методом (стр. 567). Стюарт показал, что адгезия резины, вулканизированной в контакте с латунью 70/30, достигается соединением через сульфидную пленку, которая прилипает только к кристаллам, имеющим определенную кристаллографическую ориентацию [121].

Данные о взаимодействии пластмасс и других облицовочных материалов с различными жидкостями можно найти в литературе; эти данные главным образом относятся к неподвижным жидкостям; движущиеся жидкости с взвешенными частицами песка могут повреждать защитные покрытия и таким образом сведения потребуют корректировки; даже вакуумные пузырьки могут изменить положение, поскольку явления кавитации известны и для пластмасс.

Методы нанесения покрытий из пластмасс, включая газопламенное напыление, рассматриваются в работе [122].

Исключительная стойкость различных фтористых соединений по отношению к различным реагентам (стр. 324), естественно, вызывает стремление к их использованию в качестве покрытий для металлов; получаемые покрытия часто не смачиваются ни водой, ни маслом. Трудность заключается в том,

чтобы получить беспористое покрытие. В случае полихлортрифторэтилена эффективная пористость по отношению к азотной кислоте (и без сомнения к другим реагентам) зависит от предварительной термической обработки; присутствие кристаллического вещества приводит к образованию макроили видимых трещин; аморфный материал имеет только микротрещины слишком маленькие, чтобы через них могла проходить азотная кислота. Эти вопросы рассматриваются в литературе [123].

Вместо того, чтобы применять стальные баки или трубы, облицованные пластмассами или органическими соединениями, возможно изготовить весь сосуд из пластмассы; в этом случае сосуд должен быть большей толщины и может оказаться слишком дорогим; тот факт, что пластмассы проводят тепло значительно хуже, чем металлы, и часто размягчаются при температуре ниже плавления (как это имеет место в случае некоторых типов полиэтилена, который в остальном имеет ряд привлекательных свойств), часто ограничивает их применение. Описание применения этих материалов выходит за рамки этой книги и здесь мы делаем лишь ссылку на таблицы, показывающие стойкость различных пластмасс и других сходных материалов по отношению к различным органическим и неорганическим жидкостям.

**Цементные покрытия.** Применение цементных смесей для защиты стали определяется во всяком случае отчасти тем, что во время затвердевания они образуют щелочь; они относительно бесполезны в присутствии хлористого натрия. Вопрос обсуждался на стр. 278—281.

**Облицовка стеклом и стекловидные эмали.** Стекланные сосуды уже давно применяются в химических производствах для кислот. Для других условий, несмотря на неудобства, нашли применение, остеклованные стальные сосуды. Достижения в технике остекловывания труб описаны в работе [125]. Тонкие покрытия на стальных сосудах могут быть получены нанесением стекловидной эмали; они сравнимы с покрытиями из органических эмалей, получаемых при горячей сушке лаков, но, возможно, более непроницаемы и более устойчивы к действию многих реагентов. Исходный материал, главным образом боросиликатное стекло, содержащее фтор (обычно получаемое сплавлением буры, полевого шпата, кварца и криолита). Сплав мелко размалывается, взвешивается в воде или органических растворителях и наносится на поверхность изделия окутанием или распылением.

Изделия сушатся нагреванием и затем окончательно нагреваются в печи до температуры, необходимой для плавления эмали, при которой частицы сливаются и образуют сплошной слой. Операция может повторяться для получения второго слоя. Технология эмалирования рассмотрена Маху [126].

Органические стекловидные эмали применяются для домашних кувшинов, мисок и других кухонных предметов, где не требуется специальной стойкости по отношению к разным реагентам. Стойкость к кислотам улучшается увеличением содержания кремния и добавкой титана или циркония (окислы, обладающие скорее кислотными, чем основными свойствами).

Оксид кобальта или оксид никеля и смесь окиси кобальта и окиси никеля добавляются в порошкообразную смесь для улучшения адгезии. Некоторые исследователи считают, что железо вытесняет металлический кобальт или никель в виде «дендритов», создавая тем самым мостики для сцепления; измерения электрического сопротивления подтверждают реальное существование дендритных образований, однако существует тенденция приписывать улучшение адгезии шероховатости поверхности стали или присутствию кристаллов окиси железа на границе раздела металл—эмаль. Различные взгляды по этому вопросу изложены в литературе [127].

Необходимость хорошей адгезии несомненна. Ясно, что, если кусочки эмали отслоятся благодаря перепаду температуры или при наложении небольших изгибающих усилий, или при обычном ударе, коррозия становится

неизбежной. Осложнения возникают благодаря разнице в коэффициентах расширения.

Обычная эмаль имеет коэффициент расширения почти точно такой же, как чугун, но кислотостойкая эмаль имеет более низкий коэффициент расширения, чем сталь; отсюда можно ожидать осложнений при покрытии стали непосредственно кислотостойкой эмалью; однако последовательным нанесением ряда слоев, из которых каждый последующий обладает несколько меньшим коэффициентом расширения и большей кислотостойкостью, чем предыдущий, положение может быть улучшено [128].

Кислотостойкие эмали обычно содержат больше кремния и меньше оснований, чем обычные эмали; бор—нормальный компонент обычных эмалей исключается. В отличие от более легко экстрагируемых металлов алюминий является иногда полезным компонентом кислотостойких эмалей. Состояние алюминия в силикатных стеклах представляет определенный интерес. Вопрос рассмотрен в работе [129].

Возможно, самым серьезным осложнением при эмалировании железа является выделение газа из стали. Одно время считали, что вызывающий осложнения газ является монооксидом углерода, но теперь обычно считают, что причиной типичных дефектов является водород. Он может выделяться при обжиге, вызывая «кипение» и затем «рыбью чешую». Ясно, что необходимо применять особые предосторожности при травлении металла перед эмалированием, но можно также достигнуть хорошего результата добавкой кремния [15%] и окиси алюминия [10%] к эмали для создания такой структуры, при которой удаление газа облегчено [130].

По вопросу нанесения стекловидной эмали на конструкции химических заводов см. работу [131].

Цветные панели из эмалированного алюминия применяются в строительстве; алюминий предварительно обрабатывается в каустической соде и азотной кислоте, затем на него напыляется порошкообразная эмаль желаемого цвета, которая оплавляется при температуре около 540° С [132].

**Керамические и другие покрытия для высоких температур.** Применение новых типов керамических покрытий для предохранения от окисления привлекает большое внимание. Они представляют особый интерес в связи с фрикционным нагревом скоростных самолетов, где температура может повышаться до таких пределов, при которых алюминиевые и магниевые сплавы разрушаются. Один из наиболее удачных американских составов основан на стекле с высоким содержанием бария, не содержащем щелочей и содержащем окись хрома и эмалировочную глину. Смесь размалывается, взвешивается в воде и распыляется на поверхность, предварительно опескоструенную для придания ей шероховатости. После сушки она обжигается при температуре 1010° С от 3 до 10 мин. Если покрытие нанесено соответствующим образом, то оно выдерживает температуру 900° С в течение 500 час. и устойчиво в кислотах и щелочах [133].

Многочисленные попытки, предпринятые для получения покрытий или замены сплавов, работающих в жестких условиях газовыхлопных систем или воздушно-выхлопных систем самолетов (где бромид свинца из топлива увеличивает жесткость условий), при помощи распыления серметов и керамических материалов приводила к переменным успехам. Серметы — это смесь окислов, карбидов, силицидов, боридов или других аналогичных твердых веществ, соединенных с металлами; они могут применяться в условиях, когда металлы подвержены крипу, но часто проявляют плохую стойкость при термическом или механическом ударе. Подобные смеси, основанные на карбидах, плохо сопротивляются окислению. Успех зависит от условий эксплуатации и от выбранного состава. Смесь окиси алюминия с металлическим хромом или карбида титана с кобальтом, хром или силиконовое железо дали удовлетворительные результаты; были опробованы

другие вещества: окиси циркония, титана, кремния и даже железа; силицид титана является обнадеживающим материалом. В одном из процессов покрытия чугуна или низколегированной стали применяется порошок из хрома, бора и никеля в смеси с эмалировочной глиной и фриттой. Более высокие температуры в условиях эксплуатации могут выдерживать чистые окисные покрытия; покрытия из окиси алюминия, циркония, титана могут наноситься шоопированием; окислы в виде прутков нагреваются в кислородно-ацетиленовом пламени и в виде капелек с большей скоростью напыляются на поверхность при помощи воздушного компрессора. Обзор по данному вопросу с ссылками на литературу по разным вопросам см. в литературе [134].

Одно время считали необходимым наносить серметы газопламенным напылением. Было показано, однако, что покрытие порошком смеси хрома, бора и никеля, упомянутое выше, может наноситься нормальным керамическим методом в виде водной взвеси, путем окунания или распыления с последующим обжигом; при этом образуется непрерывное металлическое покрытие, которое оплавляется на поверхности стали [135].

### Прочие ссылки

Книга Фенкатта и Хадсона была упомянута (стр. 530). Две более ранние книги по антикоррозионному окрашиванию также требуют хотя бы краткого упоминания. Одна из них книга Рагга и вторая — Иордана и Уитбея (136, 137). Много практических данных можно получить в работе [138].

Существует много спецификаций на пигменты, связующие, краски и методы испытания, продолжают выпускаться и новые. По этому вопросу необходимо иметь в виду каталог Британского института стандартов.

Для многих целей читатель может интересоваться общими руководствами по лакокрасочным материалам, в которых нет специального указания об их применении в целях защиты от коррозии. Среди этих руководств следует указать на книгу Чепфильда и Хитона [139], а для лиц, не имеющих специальной подготовки, на работу [140], основанную на переработанных лекциях, читавшихся в 1946 г. для лиц, демобилизованных после военной службы.

Следует обратить также внимание на работу Чемпиона в связи с вопросом об окраске алюминиевых сплавов. Он указывает, что сплавы с высоким содержанием меди (H14 и H15) должны всегда окрашиваться (желательно после предварительной металлизации), если они предназначены для городских, промышленных и морских атмосферных условий; если возможно, они должны быть окрашены и для условий сельской местности. В отличие от этих сплавов, сплавы, содержащие меди менее 0,1% (H10 и H30), могут не окрашиваться в условиях сельской и городской атмосферы, а детали, омываемые дождем, могут не окрашиваться и при эксплуатации в промышленной атмосфере; для морской атмосферы окраска необходима [141]. Составы сплавов смотри в работе [142].

Этот авторитетный вывод следует сравнить с часто делаемым самым необоснованным заявлением о том, что способность алюминия сопротивляться коррозии даже в самых жестких морских условиях устраняет необходимость окраски или других дорогих методов ухода за изделиями [143].

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Blom, Bull. Assoc. Suisse Elect., 1934, 25, 365.
2. J. C. Hudson and F. Fancutt, «Protective Painting of Structural Steel», p. 37.
3. R. F. Williams and J. H. Cogshall, Corrosion 1957, 13, 3t.
4. F. J. M. A. Heierman, Verfkroniek 1957, 30, 285.
5. A. L. Newcomb, J. Muirhead, T. Cowland, J. Webb and E. E. V. Sharpe Trans. Inst. Met. Finishing 1937, 34, 387—442.

6. P. B. Stickney and L. E. Cheyney, *J. Polym. Sci.* 1948, 3, 231.
7. H. Favart. *Trans. Inst. Met. Finishing* 1954, 31, 332; discussion on p. 342. L. Walter, *Metal finish.* J. 1956, 2, 91. «Note on Drying Paints by Radiant Heat» (Brochure issued by Imperial chemical Industries)
8. R. A. Duckworth, *The Engineer* 1959, 207, 141.
9. H. R. Touchin, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1956, 59, 353.
10. H. I. Waterman, C. van Vlodrop and M. J. Pfauth, *Research*, 1948, 1, 186. A. V. Blom, *Kolloid—Zschr.* 1936, 75, 223; L. A. O'Neill, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1954, p. 384.
11. P. R. Deeleman, *Verfkroniek* 1958, 31, 150.
12. J. Bakker, *Verfkroniek* 1957, 30, 118.
13. F. J. Hermann, *Verfkroniek* 1948, 21, 283.
14. S. H. Bell, *Verfkroniek* 1958, 31, 52; F. H. J. v. d. Beek, *ibid.* 1958, 31, 62.
15. H. W. Talen, *Verfkroniek* 1951, 24, 241.
16. J. E. O. Mayne, *Research* 1952, 6, 278.
17. C. F. Drake and H. W. Keenan, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1946, 29, 273; W. W. Kit-felberger and A. C. Elm, *Industr. engng. Chem.* 1946, 38, 694; R. Houwink, *Verfkroniek* 1947, 20, 172; C. Kalauch, *Werkst. u. Korrosion* 1950, 1, 400; «Chemistry Research» 1950, p. 11 (O. S. I. R.); A. M. Thomas, *J. appl. Chem.* 1951, 1, 141, J. van Loon, *Verfkroniek* 1952, 25, 68; A. V. Blom, *Werkst. u. Korrosion* 1954, 5, 425; «Korrosion» VIII, 1954—55, p. 1; (Verlag Chemie); F. A. Long and L. J. Thompson, *J. Polymer. Sci.* 1955, 15, 413. C. M. Crowe, *Trans. Faraday Soc.*, 1957, 53, 692, P. Mears, *ibid.* 1958, 54, 40.
18. D. M. Brasher, *Electroplating and Metal Finishing* 1956, 9, 280, esp. fig. 8;
- D. M. Brasher, *Priv. Comm.*, March 25, 1958.
19. J. E. O. Mayne, *Research* 1952, 5, 278, esp. p. 282.
20. J. E. O. Mayne, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1949, 32, 481; 1951, 34, 473.
21. J. E. O. Mayne, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1957, 40, 183, esp. p. 186.
22. F. A. Long and L. J. Thompson, *J. Polymer Sci.* 1955, 15, 413.
23. N. W. Rosenberg, J. H. B. George and W. D. Potter, *J. electrochem. Soc.* 1957, 104, 111.
24. E. K. Rideal, *Trans. Soc. Engrs.* 1913, 4, 249; E. Ritter, *Korrosion u. Metallsch.* 1929, 5, 64; W. P. Digby and J. W. Patterson, *The Engineer* 1934, 157, 586, 610. L. H. L. Kooijmans, *Verfkroniek* 1936, 9, 107; R. C. Bacon, J. T. Smith and F. M. Rugg, *Industr. engng. Chem.* 1948, 40, 161.
25. J. E. O. Mayne, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1951, 34, 473.
26. H. G. Cole and L. F. Le Brocq, *J. appl. Chem.* 1955, 5, 149, 197; comments by J. E. O. Mayne and others, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, p. 152. A. K. Chaudhury and S. C. Shome, *J. Sei. ind Res. (New Delhi)* 1958, 17A, 30).
27. J. E. O. Mayne, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1951, 34, 473; J. E. O. Mayne and van Rooyen, *J. appl. Chem.* 1954, 4, 384.
28. M. J. Pryor, R. J. Hogan and F. B. Patten, *J. electrochem. Soc.* 1958, 105, 9.
29. M. Smialowski and T. Ostrowska, *Bull. de L'Acad. Pol. des Sciences*, 1954, 2, 345; 1955, 3, 29.
30. J. E. O. Mayne, *J. Soc. chem. Ind.* 1946, 65, 196; *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1951, 34, 473. K. G. Lewis and U. R. Evans, *J. Soc. chem. Ind.* 1934, 53, 25T; S. C. Brittin and U. R. Evans, *ibid.* 1939, 58, 90, esp. p. 92; M. J. Pryor, *J. electrochem. Soc.* 1954, 101, 141.
31. C. Renz, *Helv. chim. Acta* 1921, 4, 961; A. E. Jacobsen, *Industr. engng. Chem.* 1949, 41, 523; E. Lund, *Verfkroniek* 1958, 31, 14. *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1950, 9, 33, 471—501 by J. R. Rischbieth; G. Winter and R. N. Whitem; C. T. Morley-Smith,
32. U. R. Evans, *Trans. electrochem. Soc.* 1929, 55, 243.
33. J. E. O. Mayne, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1951, 34, 473, esp. p. 477, discussing F. Fancutt and J. C. Hudson, *J. Iron. St. Inst.* 1946, 154, 273P.
34. J. E. O. Mayne, «Official Digest of Federation of Paint and Varnish Production Clubs 1957, 29, 706; *J. Iron. St. Inst.* 1954, 176, 140.
35. C. Graff-Baker, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1958, p. 590.
36. S. C. Britton and U. R. Evans, *J. Soc. chem. Ind.* 1939, 58, 90, esp. p. 92.
37. R. S. Thornhill and U. R. Evans, *Rep. Corr. Comm. Iron Steel Inst.* 1936, 4, 175; K. G. Lewis and U. R. Evans, *ibid.* 1936, 3, 173, 177.
38. S. C. Britton and U. R. Evans, *J. Soc. chem. Ind.* 1930, 49, 173T, esp. p. 180T.
39. J. H. Frye and G. L. Kehl, *Trans. Amer. Soc. Met.* 1938, 26, 192. J. E. Harris and W. A. D. Forbes, *Trans. Instn. nav. Archit.* 1946, 88, 240, esp. p. 249.
- D. W. S. Hurst and J. Bradshaw, *Metal finish. J.* 1958, 4, 276.
40. F. Fancutt and J. C. Hudson, «Protective Painting of Structural Steel» 1957, p. 24 (Chapman & Hall).
41. *Metallurgia* 1952, 45, 253.
42. M. Donovan, J. W. Scott and L. L. Shreir, *J. appl. Chem.* 1958, 8, 87.
43. J. C. Hudson, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1945, 28, 27; J. C. Hudson, *Trans. Inst. Met. Finishing* 1952—53, 29, 124; J. C. Hudson and W. A. Johnson, *J. Iron. St. Inst.* 1951, 168, 165; *Schweiz. Arch. angew. Chem.* 1958, 24, 33; J. F. Stanners, *Corros. Tech.*

- 1954, 1, 188. F. Fancutt, Iron St. Inst. spec. Rep. No. 31 F. I. Farnell, Metal Finish (N. Y.) 1949, 47, 19 (1946). F. J. Farnell, Metal Finish. (N. Y.), 1949, 47, 69.
44. W. Machu, «Die Phosphatierung» 1950, pp. 14—17 (Verlag Chemie).
45. H. A. Holden, J. Electrodep. tech. Soc. 1948—49, 24, 111, esp. fig. 1, opposite p. 120; A. Wusterfeld, Arch. Metallk. 1949, 3, 253.
46. W. Machu, «Die Phosphatierung» (Verlag Chemie); also «Korrosion VIII» (1954—55), p. 68 (Verlag Chemie); W. Rathje, Ber. dtsh. chem. Ges. 1941, 74, 357.
47. Metal finish. 1956, 2, 106, 112.
48. J. F. Andrew, S. G. Clarke and E. E. Longhurst, J. appl. Chem. 1954, 4, 581, esp. p. 583.
49. H. A. Holden, J. Electrodep. tech. Soc. 1948—49, 24, 111.
50. R. A. Barltrop and G. Murrey, Symposium on Protection of Motor Vehicles from Corrosion (Soc. Chem. Ind.) 1958, p. 90. J. T. O'Reilly, Trans. Inst. Met. Finishing 1954, 31, 314; H. Silman, J. Electrodep. tech. Soc. 1949—50, 25, 175, esp. p. 178.
51. J. F. Andrew, S. G. Clarke and E. E. Longhurst, J. appl. Chem. 1954, 4, 581; S. G. Clarke and E. E. Longhurst, J. Iron St. Inst. 1952, 170, 15; G. Schickorr, Arch. Metallk. 1949, 3, 82. M. Darsey and W. R. Cavenagh J. electrochem. Soc. 1947, 91, 351; H. A. Holden, J. Electrodep. tech. Soc. 1948—49, 24, 111; R. F. Drysdale, Trans. Inst. Met. Finishing 1953—54, 30, 124. F. C. B. Marshall, J. Oil Col. Chem. Ass. 1939, 22, 242.
52. F. Kolke, Farben—Zeitung 1931, 36, 2235; 1934, 39, 331.
53. A. R. King, Paint Manufacture 1952, 22, 325, 463, esp. Table III, p. 326; description of «Rotodip» procedure on p. 463.
54. S. C. Britton, Sheet Met. Ind. 1948, 25, 1185; S. C. Britton and R. M. Angles, J. Iron St. Inst. 1951, 168, 358.
55. H. Silman and D. Wernick, J. Electrodep. tech. Soc. 1949—50, 25, 175, partly quoting S. C. Britton. See also p. 637 of this book.
56. F. Fancutt and J. C. Hudson, «Protective Painting of Structural Steel» 1957, pp. 29—31 (Chapman & Hall).
57. E. E. Halls, Ind. Finishing 1951, 3, 251, 300. L. J. Coleman, J. Oil Colour Chem. Ass. 1959, 42, 10.
58. H. Rosenbloom, Industr. engng. Chem. 1953, 45, 2561.
59. I. J. Kruger and M. C. Bloom, Corrosion Prevention and Control. Nov. 1955, 2, p. 25.
60. H. W. Talen, Verfkroniek 1951, 24, 210.
61. G. Diehlman and E. L. Beenfeldt, Corrosion 1951, 7, 88.
62. N. J. Read, J. Oil Col. Chem. Ass. 1950, 33, 295; Corros. Tech. 1956, 3, 119; Verfkroniek 1958, 31, 277.
63. Engineering 1953, 175, 314.
64. F. Fancutt, Chem. and Ind. (Lond.) 1955, p. 1492, esp. p. 1499.
65. J. C. Hudson, J. Iron St. Inst. 1951, 169, 153. H. Rabaté, Peintures, Pig. Ver. 30, 572.
66. J. D. Edwards and R. I. Wray, «Aluminium Paint and Powder» (Reinhold); R. I. Wray, Corrosion 1954, 10, 50; G. W. Wendon, Paint Manufacture 1949, 19, 265.
67. R. St. J. Preston, Chemistry Research Spec. Rep. No. 5 (H. M. Stationery Office); W. F. Fair, Corrosion 1956, 12, 605t. L. J. Wood and G. Phillips, J. appl. Chem. 1955, 5, 326. P. J. Rigden and A. R. Lee, J. appl. Chem. 1953, 3, 62.
68. J. C. Hudson and J. F. Stanners, J. appl. Chem. 1955, 5, 173, esp. p. 184.
69. S. C. Britton and U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1932, 51, 211T, esp. p. 215T.
70. N. T. Shideler, Corrosion 1957, 13, 392t.
71. H. Hollis, Trans. Inst. Met. Finishing 1953—54, 30, 31.
72. V. L. Larson, Verfkroniek 1958, 31, 108, esp. p. 111.
73. L. B. Bourne, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 578. F. J. Allen and W. M. Hunter, J. appl. Chem. 1957, 7, 86.
74. N. S. C. Miller, J. Oil Col. Chem. Ass. 1957, 40, 478.
75. G. H. Ott, Métaux et Corros. 1948, 23, 41; H. W. Talen and T. Hoog, Verfkroniek 1951, 24, 313; R. N. Wheeler, Trans. Inst. Met. Finishing 1953—54, 30, 158; F. P. Hiron, W. H. Rudd and J. J. Zonsveld, Verfkroniek 1954, 27, 122; G. C. Bates, Metal finish. J. 1955, 1, 97; D. H. Nicholson, Corros. Tech. 1956, 3, 4; R. McFarland, Corrosion 1956, 12, 187t; E. S. Paice, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 674. general discussion, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 1253. R. M. Carter, Corrosion 1957, 13, 270t. D. E. Floyd, D. E. Peerman and H. Wittcoff, J. appl. Chem. 1957, 7, 250. N. A. de Bruyne, J. appl. Chem. 1956, 6, 303.
76. L. H. Vaughan, Chem. and Ind. (Lond.) 1956, p. 996; L. W. J. Damen, Verfkroniek 1956, 29, 213; J. C. Bevington, Proc. roy. Soc. (A) 1957, 239, 420; P. Maltha, Verfkroniek 1957, 30, 79, esp. p. 83.
77. F. C. Dyche-Teague, quoted by V. D. Johnson, Priv. Comm., Feb. 4, 1958; British Patent 305, 968 of 1927, and U. S. Patents 1, 819, 316 and 1, 826, 275 of 1931. Cf. D. L. Davies, Verfkroniek 1959, 32, 82.

78. S. S. Carlisle, *Sheet Met. Ind.* 1957, **34**, 431.
79. A. B. Cox and G. Winter, *Paint Manufacture* 1955, **25**, 146; G. Sachs, *Verf-kroniek* 1956, **29**, 140; R. Sidlow, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1956, **39**, 415.
80. *Paint Manufacture* 1946, **16**, 247; D. Cannegieter, *Verf-kroniek* 1953, **26**, 112; P. A. J. Gate, *Trans. Inst. Met. Finishing* 1957, **34**, 18; S. L. Chisholm and N. N. Rudd, *Corrosion* 1957, **13**, 473t, esp. p. 475t; *Verf-kroniek* 1957, **30**, 327; J. Fischer's chapter of F. Tödt's book, «Korrosion und Korrosionsschutz» (de Gruyter, Berlin).
81. F. Fancutt and J. C. Hudson, «Protective Painting of Structural Steel» 1957, p. 78 (Chapman & Hall).
82. *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.* 1913, **13**, 332; 1914, **14**, 1, 259; 1915, **15**, 1, 190, 215; 1917, **17**, 1, 451.
83. «Deterioration of Structures by Sea—Water», issued by the Institution of Civil Engineers annually between 1920 and 1935.
84. S. C. Britton and U. R. Evans, *J. Soc. chem. Ind.* 1930, **49**, 173T; 1932, **51**, 211T; 1936, **55**, 337T; 1939, **58**, 90; *Trans. electrochem. Soc.* 1933, **64**, 43.
85. S. C. Britton and U. R. Evans, *J. Soc. chem. Ind.* 1939, **58**, 90, esp. p. 93.
86. J. C. Hudson, Reports of the Iron and Steel Institute published in 1931, 1934, 1935, 1936, 1938.
87. J. C. Hudson, *J. Iron. St. Inst.* 1942, **145**, 87P; J. C. Hudson and T. A. Banfield, *ibid.* 1948, **158**, 99; J. C. Hudson and J. F. Stanners, *J. appl. Chem.* 1955, **5**, 173; J. C. Hudson, *Schweiz. Arch. angew. Wiss.* 1958, **24**, 46.
88. F. Fancutt and J. C. Hudson, «Protective Painting of Structural Steel» 1957 (Chapman & Hall).
89. *Chem. and Ind. (Lond.)* 1955, p. 1648.
90. P. Nylén and K. F. Trägarth, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1955, p. 1574; K. F. Trägarth, *Corros. Tech.* 1954, **1**, 164.
91. M. van Rysselberghe and D. Bermane, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1955, p. 1587; P. Erculise, *Nature* 1952, **169**, 603.
92. G. Dechaux, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1955, p. 1535.
93. J. Bigos, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1955, p. 1503.
94. Metaal Instituut T. N. O. Afdeling Corrosie (Delft).
95. P. J. Gay, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1955, p. 1656.
96. C. Graff-Baker, *Chem. Ind.* 1958, p. 590.
97. P. Field, *Corrosion* 1952, **8**, 29, 69.
98. J. C. Hudson, *Times Science Rev.* 1953, p. 15; *Chem. and Ind. (Lond.)* 1954, p. 640; *Trans. Inst. Met. Finishing* 1952—53, **29**, 124. F. Fancutt and J. C. Hudson, *J. Iron St. Inst.* 1944, **150**, 269P; 1946, **154**, 273P.
99. J. C. Kingcome, *Corr. Prev. Control* 1954, **1**, 207, 411.
100. W. W. Cranmer, *Corrosion* 1956, **12**, 245t.
101. L. T. Carter and J. T. Crennell, *Trans. Inst. nav. Archit.* 1955, **97**, 413, esp. pp. 424, 450; cf. U. R. Evans, p. 435.
102. *J. Iron Inst.* 1943, **147**, 339P; 1944, **150**, 143P. K. A. Pyefinch, *ibid.* 1945, **152**, 229P; H. Barnes, M. W. H. Bishop and K. A. Pyefinch, *ibid.* 1947, **157**, 429; J. E. Harris and W. A. Forbes, *Trans. Inst. nav. Archit.* 1946, **88**, 240.
103. M. Ragg, *Farbe u. Lack* 1950, **56**, 435.
104. E. W. Skerrey, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 1275; J. C. Hudson, p. 1390; L. Kenworthy, p. 1390.
105. S. G. Clarke and J. F. Andrew, *J. Electrodep. tech. Soc.* 1944—45, **20**, 119; H. A. Holden, 3rd Internat. Conf. Electrodep. 1947, p. 57; *Industrial Finishing* 1951, **3**, 574; F. Taylor, *J. Electrodep. tech. Soc.* 1944—45, **20**, 206; E. E. Halls, *Metallurgia* 1948, **37**, 299.
106. P. Costelloe and E. Page, *Trans. Inst. Met. Finishing* 1958, **35**, 107; J. F. H. van Eijnsbergen, *Verf-kroniek* 1958, **31**, 243.
107. J. G. Rigg and E. W. Skerrey, *J. Inst. Met.* 1952—53, **81**, 481.
108. M. J. Pryor, R. J. Hogan and F. B. Patten, *J. electrochem. Soc.* 1956, **103**, 206C.
109. W. D. Clark, *J. Inst. Met.* 1955—56, **84**, 33.
110. P. A. Dunn, *Light Metals* 1952, **15**, Jan., p. 38; April, p. 131.
111. L. F. Le Brocq and H. G. Cole, *Métaux et Corros.* 1949, **24**, 177.
112. «Pretreatment of Elektron Alloys» (Magnesium Elektron Co.), Jan. 1952.
113. W. O. Kroenig and G. A. Kostylev, *Korros. u. Metallsch.* 1932, **8**, 147; J. Hérenghuel, *Métaux et Corros.* 1938, **13**, 82.
114. H. Sutton and L. F. Le Brocq, *J. Inst. Met.* 1935, **57**, 199; E. G. Savage, *J. Electrodep. tech. Soc.* 1938—39, **15**, 79.
115. G. D. Bengough and L. Whitby, *J. Inst. Met.* 1932, **48**, 147; *Trans. Inst. chem. Eng.* 1933, **11**, 176; L. Whitby, *J. Inst. Met.* 1935, **57**, 250; J. Frasch, *Métaux et Corros.* 1938, **13**, 91, p. 94; H. Fournier, *Métaux* 1934, **9**, 506; J. Cournot and L. Halm, *C. R.* 1937, **204**, 1941.
116. H. G. Hopkins, *J. Inst. Met.* 1935, **57**, 227, and S. Yamagudi, *J. app. Phys.* 1954, **25**, 1937.



117. W. Machu, «Nicht-metallische anorganische Überzüge» (Springer) 1952, pp. 113—140, p. 120.
118. J. Frasch, Métaux et Corros. 1938, 13, 115, 132, 209; 1939, 14, 9, 83; J. Pomey, E. Fourquin and X. Hardy, Journées Lutte Corros. 1938, p. 298C.
119. M. Loran, Metal finish. J. 1955, 1, 250.
120. M. Hardouin, Metal Ind. (Lond.) 1956, 87, 408; W. F. Higgins, Chem. and Ind. (Lond.) 1958, pp. 218, 1604.
121. N. Stuart, Plastics (in the press). S. Buchan, «Rubber to Metal Bonding» (Crosby Lockwood).
122. G. A. Curson, Corrosion Prevention and Control 1956, 3, Jan. p. 30.
123. F. H. Garner, S. R. M. Ellis and J. C. Gill, J. appl. Chem. 1956, 6, 407; E. M. Elliott, Trans. Inst. Met. Finishing 1956, 33, 355.
124. F. Ritter, «Korrosionstabelle nicht-metallischer Werkstoffe» (Springer); Dechema Werkstoffabelle (Verlag Chemie); E. Rabald, «Corrosion Guide» (Elsevier).
125. S. C. Orr, Corrosion, April 1950, Topic Section, p. 1.
126. W. Machu, «Nicht-metallische anorganische Überzüge» 1952, pp. 272—374 (Springer).
127. R. M. King, J. Amer. ceram. Soc. 1943, 26, 41, 358; A. G. Eubanks and D. G. Moore, ibid. 1955, 38, 226; F. D. Lynch and A. L. Friedberg, ibid. 1955, 38, 257.
128. L. Stuckert, Chem. Fabrik 1933, 6, 245; E. E. Giessinger, Chem. and Ind. (Lond.) 1935, p. 23, p. 25.
129. A. A. Appen, J. appl. Chem. U. S. S. R. 1953, 26, 9 (English translation, p. 7).
130. A. G. Rion, Bull. Amer. Ceram. Soc. 1954, 33, 16; C. A. Zapffe and C. E. Sims, Metals and Alloys 1941, 13, 444; Foundry Trade J. 1940, 63, 225, 305, 368; 1941, 64, 11, 92, 164; Y. Lindblom and S. E. Dahlgren, Metal finish. J. 1955, 1, 517.
131. H. W. Cremer and G. Brearley, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 374, p. 376.
132. Metal finish. J. 1957, 3, 195, 418; 1959, 5, 146.
133. T. A. Dickinson, Ceramic Age, July 1952, 60, 15; Metal finish. J. 1956, 2, 89; B. Zick, ibid. 1956, 2, 51.
134. S. W. Ratcliffe, Rep. Progr. appl. Chem. 1954, 39, 50; D. B. Binn, ibid. 1955, 40, 42. R. Tait, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 506, p. 508.
135. D. G. Moore and J. R. Cuthill, Bull. Amer. ceramic Soc. 1955, 34, 375.
136. M. Ragg's «vom Rost und vom Eisenschutz» (Union deutsche Verlagsgesellschaft).
137. L. A. Jordan and L. Whitby's, «Preservation of Iron and Steel by means of Paint» (Research Association of British Paint, Colour and Varnish Manufacturers).
138. «Finishing Handbook and Directory» (publishers of «Product Finishing»), «Metal Finishing» produced by the Anglo-American Council on Productivity.
139. H. W. Chapfield, «Paint and Varnish Manufacture»; N. Heaton, «Outlines of Paint Technology» (Griffin).
140. «An introduction to Paint Technology», published by the Oil and Colour Chemists' association.
141. F. A. Champion, J. Oil Colour Chem. Ass. 1958, 14, 730; Table V, p. 740.
142. B. S. 1476 (1955 revision).
143. The Engineer 1959, 207, 214.

## ГЛАВА XV

# МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ И ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОМ КРАСКИ

### ПРИМЕНЕНИЕ БЕЗВОДНЫХ СРЕД

**Осаждение погружением в расплавленный металл.** Если деталь, изготовленная из металла с высокой точкой плавления (такого, как сталь), погружается или пропускается через другой металл, находящийся в расплавленном состоянии (олово, цинк или алюминий), то при благоприятных условиях возможно осадить слой другого металла, который вскоре затвердевает. Если деталь при этом имеет правильную форму, то может быть получено равномерное покрытие. Методы предварительной обработки изделий изменяются в зависимости от применяемого металла и указаны ниже в главе, но успех зависит главным образом от удаления окисной пленки либо в восстановительной атмосфере, либо с помощью жидких флюсов. Между основным металлом и основной частью покрытия находится обычно слой сплава; иногда может быть несколько слоев сплавов. На покрытой оловом стали слой сплава олова и железа, отделяющий олово от стали, очень тонок, одно время думали, что слой сплава в этом случае отсутствует, но его наличие обнаружено при исследовании образцов, срезанных под углом — метод, который широко используется для увеличения кажущейся толщины. На цинке промежуточные сплавы склонны расти на большую толщину, но их хрупкость создает опасность появления усталости, возникающей обычно в сплаве и затем переходящих в основной металл, если покрытая деталь работает в условиях вибрации или переменной нагрузки. Хрупкость зависит, однако, как от структуры, так и от состава. Промежуточный слой сплава на цинке может быть получен тонким при уменьшении времени контакта между сталью и расплавленным цинком. Кроме того, добавлением 0,10—0,24% алюминия к расплаву цинка можно уменьшить образование сплава цинка и железа или даже вообще избежать его, вероятно, благодаря тому, что образуется более тонкий слой из железа, алюминия и цинка, который эффективнее изолирует железо от цинка. Однако влияние алюминия зависит не только от содержания его, но и от времени погружения; при коротком периоде погружения алюминий в ванне замедляет скорость воздействия расплава на железо, в то время как при длинном периоде он увеличивает ее. Детально это явление изложено в статьях [1].

В противоположность этому соответствующий отжиг стальной детали с цинковым покрытием может превратить все покрытие в сплав, который будет иметь склонность покрываться бесчисленными маленькими трещинками при изгибе, но оставаясь все же крепко сцепленным с основным металлом.

В некоторых коррозионно активных атмосферах эта оцинкованная сталь проявляет большую устойчивость, чем обычная сталь с цинковым покрытием [2].

**Получение покрытия нагреванием в металлическом порошке.** При упаковке небольших стальных деталей в герметические барабаны, наполненные порошкообразным металлическим цинком, и при нагревании, предпочтительнее в печи с восстановительной атмосферой, каждая деталь оказывается покрытой слоем, который по-существу является сплавом. Состав сплава обедняется цинком по мере передвижения от внешней поверхности к внутренней. Обычно следует хорошо смешать окисленный порошок с металлическим порошком для того, чтобы предохранить частички от спекания. В аналогичных процессах, предназначенных для получения алюминиевого покрытия, добавляют хлористый аммоний для того, чтобы разрушить защитную окисную пленку, которая окружает частицы порошка и предотвращает их взаимодействие с покрываемым металлом. Шеррардизация (метод получения слоя сплава цинка и железа) обсуждается на стр. 595, в то время как методы получения сплавов алюминия и железа рассматриваются на стр. 65. Ввиду хрупкости устойчивых к кислоте кремнистых чугунов интересно подробнее рассмотреть диффузию кремния в поверхностные слои (только) обычных железных или стальных деталей (внутренняя часть которых остается одинаковой с точки зрения механических свойств). Представляет также интерес остановиться на современных работах, выполненных в России, где была установлена возможность насыщения поверхности кремнием при комнатной температуре в атмосфере хлора. Полученные при этом покрытия обладали устойчивостью по отношению к 10%-ной серной, соляной и фосфорной кислотам [3].

**Получение покрытий в атмосфере газов.** Возможность получения покрытий в газовой атмосфере иллюстрируется процессом хромирования стали в парах хлорида  $\text{Cr}^{2+}$ , который дает сплав железа и хрома. В более ранних процессах, разработанных Беккером и др., газовая фаза хлорида  $\text{Cr}^{2+}$  получается пропусканием сухого  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2$  над феррохромом или хромом при  $\sim 950^\circ \text{C}$  и затем приводится в контакт с нагретой сталью. Возможны многие варианты. При одном из них железные и стальные детали упаковываются в тугоплавкий материал, предварительно импрегнированный хлоридом  $\text{Cr}^{2+}$ , при нагревании пар (газ) реагирует с  $\text{Fe}$ , образуя  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{Cr}$ , последний диффундирует внутрь, образуя слой сплава с основным металлом детали, который не подвергается отслаиванию. В некоторых видах процесса содержание хрома во внешней части (сплава) может превышать 13% и иногда достигает 30%, так что слой, который достаточно гибок, может обеспечить защиту против азотной кислоты такой концентрации, в которой непокрытая сталь быстро разрушается. Процесс успешно применяется в холодильных и нагревающих воздушных системах, а также используется для покрытия небольших деталей, таких как винты, гайки и болты. Кинетика реакций изучена в работах [4]. Некоторые данные приводятся в статьях [5]. Дальнейшее развитие процесса предусматривает использование смесей, содержащих алюминий и (или) кремний и получение покрытий без сплавов, обладающих устойчивостью по отношению к высокотемпературному окислению и ко многим химическим реагентам. Другие методы осаждения из газовой фазы основаны на различных принципах. Кобальт, вольфрам или хром могут быть осаждены нагреванием в паре соответствующего карбонила, который обычно разлагается при контакте с поверхностью при температуре  $450\text{--}600^\circ \text{C}$ . Существо вопроса обсуждается в статьях [6].

Интересный метод осаждения вольфрама на никеле основан на окислительно-восстановительном цикле. Источник вольфрама нагревается до температуры  $2000^\circ \text{C}$ , а никелевая деталь до температуры  $700^\circ \text{C}$  в атмосфере, содержащей пары  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Горячий вольфрам окисляется в газообразный окисел, вероятно,  $\text{WO}_2$ , который восстанавливается до металла на поверхности никеля, возможно атомарным водородом, образующимся при высокой температуре. Теория этого явления выяснена недостаточно, но самый факт описан в статье [7].

В ранних физических исследованиях электрического разряда в газах при низком давлении экспериментатор часто отмечал металлический осадок на стекле вблизи катода. Позднее был разработан метод для получения покрытия на поверхности, расположенной вблизи катода разрядной трубки, процесс известен под названием вакуумного напыления. Напряжение постоянного тока в 2000 в является достаточной э. д. с. Частицы, вылетающие из катода, содержат главным образом нейтральные атомы, движущиеся со скоростью, соизмеримой со скоростью теплового движения атомов в точке плавления материала катода. Толанский предполагает, что «имеется действительно испарение локальных точек на катоде». Вакуум для процесса напыления требуется неточный, достаточно 0,1 мм рт. ст. Аналогичные процессы, известные как термонапыление, требуют давления  $< 10^{-4}$  мм рт. ст., даже  $10^{-6}$  или выше  $10^{-6}$ . Этим путем получают пленку алюминия на больших телескопических зеркалах. Источником испаряющегося металла может быть шарик на горячей проволоке или диск на горячей пластинке, а высокий вакуум необходим для того, чтобы обеспечить средний свободный пробег частиц, превышающий расстояние между расплавленным металлом и поверхностью, подлежащей покрытию. Испускаемые частицы имеют размеры атомов. Подробности обоих процессов, которые уже получили промышленное использование в получении исходных осадков на восковых матрицах, для оптических зеркал и ювелирных покрытий, на пластиках и оптических деталях, рассматриваются в статье [8]. Электрическое сопротивление покрытий, превышающее сопротивление основного металла, обсуждено в статье [9]. Если любой из этих процессов использовать для получения слоев, предназначенных для защиты от коррозии, то требует серьезного рассмотрения вопрос о пористости. Напыленные осадки часто не непрерывны и иногда содержат агрегаты микроскопических, но хорошо выраженных кристаллов. Пористость термонапыленных пленок зависит от условий образования, как показано в работе по осаждению железа, проведенной в лаборатории Улига. Железо, очевидно, не может быть использовано, как защитное покрытие, но вероятно те же изменения в пористости будут встречаться и для других металлов. Напыленные пленки, полученные при нагревании проволоки из чистого железа в вакууме, давали поверхности (металла) высокой чистоты, имея фактор, шероховатости от 5 до 11; пленки, полученные из железной проволоки, обмотанной вокруг вольфрамового электронагревателя, были много более компактны, с фактором шероховатости ниже 1,7 [10].

**Распыление.** Для распыления расплавленного металла в виде крошечных шарообразных частиц, способных непосредственно покрывать поверхность, предназначены различные типы пистолетов. Частички, вне зависимости от того, будут или не будут они расплавленными в момент удара, располагаются ровным слоем в виде чешуек. В обычных промышленных условиях, в момент соударения, они вероятно по большей части жидкие, если пистолет не находится далеко от покрываемой поверхности<sup>1</sup>. В результате на покрываемом металле появляется слой чешуйчатых частичек, плоскости которых расположены параллельно поверхности металла. Внешняя часть слоя настолько пориста, что капли раствора, нанесенные на поверхность, могут проникнуть через него так же, как через промокательную бумагу. Однако, имеется предположение, что внутренняя часть непосредственно вблизи металла может быть безпористой (стр. 580). Для защиты против атмосферной коррозии пористость не является обязательным недостатком, поскольку продукты коррозии будут в значительной степени заполнять поры и оста-

<sup>1</sup> Баллар установил, что частички, стекая к низу центральной зоны разбрызгиваемой струи, расплавляются, когда ударяются о поверхность. Маттинг и Рааб пытались измерить температуру частичек как оптически, так и калориметрическими методами, и нашли, что она близка к температуре плавления применяемого материала (или к температуре солидуса в случае сплава). Баллар высказал сомнение в точности оптического метода [11].

ваться на поверхности вместо того, чтобы отделяться от нее, как это обычно бывает в случае, когда они образуются на гладкой поверхности. Таким образом, налицо тенденция к уменьшению скорости коррозии во времени. К тому же пористая поверхность, полученная методом распыления, является прекрасной основой для соответствующей краски, которая будет легко проникать в поры, прочно закупоривая их. Очевидно растворитель для краски должен быть выбран таким образом, чтобы не разрушить металл, из которого образуется покрытие при распылении. Способность закреплять краску и остающиеся продукты коррозии является одним из преимуществ покрытий, получаемых методом распыления перед другими типами покрытий; другим преимуществом является возможность применения его к большим деталям, которые могут быть покрыты на месте. Поверхность, подлежащая напылению, должна быть очищена дробью или пескоструйной обработкой (последнее менее желательно в виду опасности силикоза), эта абразивная обработка необходима не только для удаления чешуек ржавчины, но также для обеспечения закрепления распыляемого металла. Здесь не образуется сплава и сцепление (с поверхностью) чисто механическое — в виде ласточкина хвоста. Дробь должна быть острой и после ее округления подлежит замене. Пистолеты для распыления бывают трех видов в зависимости от того, в каком виде применяется металл покрытия — проволока, порошок или расплавленный металл. Имеется некоторая конкуренция — особенно между применением проволоки и порошка; однако, каждый из этих двух методов занимает определенный удельный вес в нашей экономике.

В каждом случае полнота защиты зависит от внимания к незначительным мелочам как в процессе подготовки детали, так и в процессе распыления. Для знакомства с подробностями процессов читатель может обратиться к следующим статьям [12]. Большинство типов пистолетов содержит устройство для создания пламени, необходимого для расплавления металла покрытия, применяющегося либо в виде порошка, либо в виде проволоки; в последнем случае проволока закрепляется к выступу колеса и обычно подается вперед механизмом, работающим на сжатом воздухе. С помощью струи сжатого воздуха расплавленный металл с большой скоростью направляется на поверхность покрываемого металла, где он при остывании и оседает<sup>1</sup>. В простейших случаях пистолеты держат в руке и передвигают по поверхности до тех пор, пока вся поверхность не будет покрыта. Однако, существует и механическая установка большого масштаба для покрытия сложных конструкций, в которых части, подлежащие обработке, двигаются вперед автоматически, так что постепенно подводятся под струю; такие методы значительно удешевили процесс покрытия больших поверхностей; некоторые расчеты, сделанные в 1949 г., подтвердили, что стоимость полной механической обработки в 2 раза дешевле стоимости ручной обработки.

Двумя обычно применяемыми металлами для металлизации являются цинк и алюминий. При использовании алюминия либо в виде проволоки, либо в виде порошка, последний должен быть свободен от меди. Необходимо также принять меры предосторожности против попадания в порошок кусков сплавов, содержащих небольшие количества меди; свинец и кадмий также легко распыляются, но их ядовитый характер требует специфических предосторожностей; свинцовое покрытие пригодно для защиты стали против кислотной коррозии. При распылении олова покрытия получают тоньше.

<sup>1</sup> Баллар подчеркивает различие между обработкой дробью, когда частички могут ударяться под углом в 30° к нормали, и распылением, когда струя направлена, перпендикулярно. Когда желательна обработка абразивами, для удаления окалины, то необходимо скользящее действие, взрывающее частички; перпендикулярный удар мало способствует удалению окалины. Тогда же, когда металл распыляется с целью получения покрытия, желательна адгезия частичек; перпендикулярное направление струи металла является единственным способом для достижения этой цели [13].

чем в обычных условиях другими методами, но окисления металла можно избежать. Так как эти покрытия в основном используются в контейнерах для продуктов и дополнительная обработка с целью уменьшения пористости не предполагается, то толщина должна быть адекватной, чтобы обеспечить защиту. Хотя обычно покрытие распылением не дает промежуточного сплава между основным металлом и металлом покрытия, его можно получить при последующем отжиге. В процессах алюминирования сталь покрывается металлизацией алюминием, который перед нагреванием в печи покрывается битумом. Битум служит для защиты алюминия от окисления до тех пор, пока железо не протиффундирует наружу; однажды образовавшись, сплав железа и алюминия очень устойчив к окислению и может защищать поверхность стали от горячих газов при работе. Если используемый алюминий содержит 0,5—0,75% Cd, то можно обойтись без битумов; кадмия не остается в окончательном покрытии. Здесь можно упомянуть процесс, предложенный Клейтоном, и известный под названием «рееп — plating». Детали, подлежащие покрытию (гвозди, кнопки, зажимы для чулок, шайбы, скрепки крючки и т. п.), помещаются во вращающийся бачок, содержащий порошок наряду с некоторым количеством «уплотняющего материала», таким как стальная дробь, куски проволоки, оплавленная стружка окиси алюминия или стеклянные шарики (уплотняющий материал необязателен при покрытии стальных кнопок); должны также присутствовать вода и некоторые химические промоторы. Стальные детали, которые подлежат покрытию цинком, должны быть вначале очищены от масел и кислотных остатков. В некоторых случаях затем наносится очень тонкое медное покрытие методом погружения в горячий раствор  $\text{CuSO}_4$ , содержащий ингибитор, но часто этим медным покрытием можно пренебречь. При вращении покрытие образуется на деталях последовательным «свариванием» небольших участков металла и обычно имеет слоистую структуру. Процесс «рееп — plating» в некотором отношении сходен с методом распыления, но необходимым для образования покрытия давлением, является давление, возникающее при ударе покрываемой детали с уплотняющим материалом или между деталью и чем-нибудь еще, тогда как при металлизации шарообразные металлические частицы сами по себе обладают достаточным моментом для того, чтобы обеспечить необходимое давление. Для получения «сваривания» покрытия с металлом необходимо, чтобы в процессе «рееп — plating» окисел был удален без заметного разрушения металла. Последнее является функцией «промоторов», которые могут содержать кислоту (или в некоторых случаях щелочь) наряду с ингибитором; часто пригодны неионные ингибиторы, содержащие как полярные (гидрофильные), так и неполярные (гидрофобные) группы. Интересное рассмотрение указанного процесса с исследованием покрытий сделано в статьях [14].

**Плакировка.** Если толстую центральную пластину из прочного, но коррозионно неустойчивого материала, вставить между двумя тонкими пластинами из коррозионно-устойчивого (но обычно непрочного) металла и прокатать при соответствующих условиях, то эти три пластины свариваются и их поперечные сечения уменьшаются в одинаковой степени. Результатом является то, что более тонкая пластинка или полоса, содержащая прочный материал, покрывается относительно тонкими слоями коррозионно устойчивого материала. Вообще при этом сплав не образуется, но, если обработка проводится при достаточно высокой температуре, или, если покрытая деталь нагревается при работе, составная часть центральной зоны может диффундировать в наружные слои. Таким образом, например, полоса сплава алюминия с медью, плакированная чистым алюминием, может при нагревании способствовать диффузии меди в плакирующий слой, уменьшая этим самым его коррозионную стойкость (стр. 574). Плакирование чаще всего используется для легких сплавов, но сталь также может подвергаться этому виду защиты,

например никелем или нержавеющей сталью. Плакированная никелем сталь часто используется в химической промышленности в условиях, когда никель сам по себе слишком дорог [15]. Методы сварки плакированных никелем емкостей описаны в статье [16].

Алюминиевые кипятильники должны подвергаться плакировке сверхчистым алюминием для того, чтобы избежать коррозии, которая имеет место в неплакированных кипятильниках, когда водопроводная вода содержит медь; это, однако, неприемлемо для защиты от коррозии кухонной посуды, которая часто чистится абразивом, содержащим стальные частицы, удаляющие слой чистого алюминия [17].

## ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Основные принципы получения электролитических покрытий.** В противоположность методу погружения в расплавленный металл гальванические методы обычно позволяют получать покрытия из одного металла без промежуточного слоя сплава, хотя при некоторых обстоятельствах может наблюдаться медленная обменная диффузия между основным и покрывающим металлом. Иногда осажденный металл чище, чем применяемый анод. Деталь, подвергающаяся покрытию, является катодом в ванне, содержащей соединения металла, подлежащего осаждению. Ток подводится от внешнего источника э. д. с. Если анод содержит металл, который должен быть осажден на катоде, ванна автоматически пополняется им при условии, что выход по току на аноде равен выходу по току на катоде; на практике, однако, это не всегда имеет место и иногда необходимы некоторые меры, как добавление солей, кислот и (или) воды. Выход по току на аноде и катоде обычно высок, но не обязательно равен 100%.

В некоторых случаях появляется необходимость в использовании нерастворимого анода, такого как графит, когда, например, анодной реакцией является выделение кислорода и образование кислоты, которая периодически требует нейтрализации; время от времени добавляется растворимое соединение, содержащее металл, подлежащий осаждению. Такие процедуры не проводятся, когда их можно избежать из-за соображения экономики; в случае применения нерастворимого анода требуется относительно высокая э. д. с. для того, чтобы произвести «химическую работу», в то время как в случае растворимого анода энергия расходуется только на перенос металла от анода к катоду, так что достаточно небольшой э. д. с. Иногда, однако, когда предполагается, что анод будет растворяться количественно в соответствии с законом Фарадея или по крайней мере с достаточным выходом по току, чтобы пополнить металл, осаждаемый на катоде, анод в действительности же становится пассивным. Энергия при этом используется на выделение кислорода, а э. д. с., необходимая для поддержания тока на одном и том же уровне, повышается, кроме того, ванна обедняется металлом. Анодная пассивность наступает быстро, когда никелевое покрытие получается из сульфатных ванн; пассивацию предотвратить трудно; большинство никелевых ванн, используемых на сегодня, содержат хлориды. Для того, чтобы избежать пассивации<sup>1</sup>, могут быть использованы специальные типы анодов, изготовленные из никеля, содержащие небольшие количества серы и меди. Эти аноды растворяются при благоприятных условиях равно-

<sup>1</sup> Добавление следов серы к никелю или в специальные типы промышленных анодов — серы в сочетании с окисью никеля и меди приводят в результате к глубоким и мало понятным изменениям механизма электро растворения никеля. Такие аноды растворяются, как правило, более равномерно, давая минимум шлама. Вероятно основным фактором преодоления пассивности является очень тонкая пленка сульфида никеля на границах зерен. Предпочтительное разрушение по границам зерен должно быть исключено, в противном случае зерна подрываются и могут сами по себе отделяться от основной части анода. Кроме того, отделившиеся зерна могут проникать к катоду даже через полотно чехла, в который помещается анод, вызывая осаждение большого количества грубых наростов [18].

мерно и экономично. Аноды часто прокатываются овальной формы; как обнаружено, такая форма уменьшает количество металла, идущего на переплавку в виде скрапа, когда приходится время от времени заменять старый анод новым. Обычно в практике используются аноды в чехлах, чтобы избежать проникновения частичек, содержащих нерастворимые включения, к катодной поверхности, где они будут вызывать дефекты в покрытии. Однако, небольшие частички легко проникают через мешковину, поэтому для получения хороших результатов рекомендуется непрерывная фильтрация электролита.

Кристаллографическая структура электроосадков является заманчивым объектом исследования, но здесь она не будет обсуждаться детально. Фишер провел тщательное исследование причин образования различных кристаллических форм в присутствии различных ионов; хотя осадки, которые он изучал, включают типы структур, нехарактерные для электроосаждения, принципы, выявленные в его работе, равно как и другие чисто научные исследования, могут оказаться полезными [19].

Современные работы Геришера по осаждению серебра интересуют ученого-теоретика. Геришер изучал две стадии: 1) проникновение ионов через границу фаз с образованием адсорбированных атомов и 2) занятие этими атомами стабильных положений в решетке. Из этих двух стадий—вторая является замедленной и определяет скорость, при которой может происходить осаждение (следует отметить, что серебро является нормальным металлом, и существо дела оказывается иным, если процесс будет изучаться на металлах, подобных никелю). Статья заслуживает изучения [20].

**Поляризация и рассеивающая способность.** Если взять легко растворимый анод, то при этом не расходуется никакой химической работы, и э. д. с., требующаяся для осаждения, обычно мала, как уже объяснялось. Она меньше для металлов «нормальной группы», у которых потенциалы, необходимые для анодного растворения или катодного осаждения, близки (но различны по знаку) к равновесному потенциалу; она больше для металлов «аномальной группы», включая никель, где наблюдается значительная поляризация (стр. 817). Однако анион также имеет важное значение; поляризация будет часто меньше в хлористых, чем в сульфатных растворах; сульфаматные ванны обычно дают очень низкую поляризацию. Выбор ванны с низкой поляризацией будет уменьшать э. д. с., необходимую для процессов электроосаждения и таким путем снизится стоимость, но для покрытия деталей сложной формы ванны с очень низкой поляризацией будут в основном осаждать металл на частях детали, лежащих ближе к катоду, а поверхность в углублениях будет слабо покрываться, вследствие высокого сопротивления электролита, подводящего ток к этой поверхности. Таким образом, лучше выбрать электролит, в котором наблюдается значительная поляризация; в этом случае высокая плотность тока на выступающих частях сместит потенциал в направлении, неблагоприятном для осаждения, и, таким образом, ток будет течь к углубленным участкам детали. О таком растворе говорят, что он имеет «рассеивающую способность», и очевидно, если цель осаждения — защита против коррозии, то рассеивающая способность желательна, так как углубления должны получить адекватное покрытие. Действительно, цинк, осажденный из цианистой ванны, покрывает углубления, лучше, чем из сульфатной ванны, вероятно, вследствие более высокой поляризации в первом случае. Однако другие факторы, кроме поляризации влияют на рассеивающую способность; осаждению покрытия в углублениях обычно благоприятствуют и растворы с высокой электропроводностью. Прекрасное обсуждение рассеивающей способности дано в статьях [21] <sup>1</sup>. Новый метод выражения результатов предложен в статьях [22].

<sup>1</sup> Гардом установил, что ячейка, широко используемая для определения рассеивающей способности, имеет серьезные недостатки с точки зрения ее размеров; результаты могут сильно зависеть от масштабов эксперимента.



**Осаждение из растворов, содержащих металл в виде аниона.** Если раствор  $\text{AgNO}_3$  используется для осаждения серебра, то полученный осадок содержит ограниченное количество несвязанных кристаллов серебра, а не непрерывный осадок; если только образуется хоть несколько зародышей, то для осаждения металла легче продолжать построение этих кристаллов, чем заново создавать их; таким образом, мы получаем кристаллический осадок, вероятно неплотно прилегающий (к поверхности) и конечно не непрерывный, который не смог бы обеспечить ни одного вида защиты. Осаждение серебра из нитратного раствора является обычным процессом при рафинировании серебра, когда происходит только перенос серебра от сырого анодного материала к катодам (примеси остаются) при минимальном потреблении энергии. Для этого процесса прекрасно подходит простой раствор соли с низкой поляризацией. Но для электроосаждения грубые кристаллические осадки чрезвычайно нежелательны и поэтому должны использоваться ванны, содержащие комплексные соединения, несмотря на большие расходы, связанные с высокой поляризацией. Если вместо нитратной ванны использовать раствор, содержащий комплексный цианид,  $\text{K} [\text{Ag} (\text{CN})_2]$  или  $\text{Na} [\text{Ag} (\text{CN})_2]$ , обычно с избытком  $\text{NaCN}$  или  $\text{KCN}$  и некоторыми карбонатами, то покрытие будет непрерывным и с чрезвычайно тонкой структурой. Многие другие металлы ( $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ) осаждаются из комплексных цианистых ванн, которые дают осадки более тонкие, чем осадки, получаемые из обычных растворов солей (например, сульфатов). Другие ванны, пригодные для осаждения, содержат металл в виде аниона. Комплексные нитриты используются для осаждения палладия, в то время как олово может осаждаться из станнатных ванн. Кроме того, блестящие тонкие осадки получают из ванн, содержащих хромовую кислоту наряду с серной, в которых большая часть хрома присутствует в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$ - или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -анионов и сравнительно меньше в виде катионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Попытки осадить хром из ванн, содержащих исключительно  $\text{Cr}^{3+}$ , окончились получением грубых кристаллических осадков, непригодных для защитных целей. Больше всего можно надеяться на успех при разработке электролитов, содержащих комплексные оксалаты, но и здесь хром находится в виде аниона [23].

Небольшое размышление покажет, что осаждение металла из растворов анионов, вероятно, даст более мелкодисперсный осадок, причем при лучшей рассеивающей способности, чем осаждение из раствора катионов. В ваннах для осаждения серебра и хрома перед тем, как включить э. д. с., вводится некоторое количество  $[\text{Ag} (\text{CN})_2]^{2-}$ - или  $\text{CrO}_4^{2-}$ -анионов. Когда включается э. д. с., обычно имеется тенденция у анионов двигаться прочь от покрываемой детали, но так как большая часть тока переносится другими ионами ( $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и вероятно  $\text{Cr}^{3+}$  в хромовых ваннах,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  в серебряных ваннах), то ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $[\text{Ag} (\text{CN})_2]^{2-}$  будет иногда достигать катодной поверхности, где, очевидно, просуществует очень недолго. Ион будет притянут либо целиком, либо внешним компонентом ( $\text{O}^{2-}$  или  $\text{CN}^-$ ); центральный атом хрома или серебра останется оттянутым к металлу. Итак, это особое положение требует значительной энергии активации, которая объясняет, почему поляризация высока, рассеивающая способность хорошая и (что менее благоприятно) выход по току ниже аналогичного, получаемого в ванне, содержащей простые соли. Кроме того, так как это особое положение будет редко наблюдаться в точке, которая кристаллографически более благоприятна для осаждения, то будет иметь место тенденция, вместо осаждения металла на существующих кристаллах, к образованию новых кристаллов. Таким путем получается тонкая структура, которая и желательна для гальваностегов. Существо дела сложно и нарисованная картина может быть является упрощенной, но предполагается, что в то время, как осаждение из раствора катионов дает рафинированный

металл, для получения хороших осадков более желательно осаждение из раствора анионов. При осаждении из раствора анионов мы преднамеренно стремимся к случаям, которые необычны, но не невозможны. Вероятно, в таком случае необходим контроль; в частности, мы должны регулировать плотность тока и температуру. Очень важным фактором является концентрация некоторых ионов, которые не принимают непосредственного участия в процессе, но которые переносят основную часть тока, уменьшают общее движение комплексных анионов от катода, и, таким образом, способствуют их периодическим столкновениям с поверхностью катода. В целом, для осаждения металла из комплексных ванн требуется более высокая температура, чем при осаждении того же металла из ванны, в которой он существует в виде катионов, и это, конечно, понятно, так как анионы достигают катода в результате теплового движения, движения, направленного против градиента потенциала. Предложенное объяснение подтверждается тем фактом, что поляризация в цианистом растворе обычно много выше, чем в растворах простых солей. Ранние работы Ферстера показали, что осаждение меди из раствора  $\text{CuSO}_4$  будет происходить быстрее при потенциалах, почти близких к обратимому потенциалу  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ , при условии, что раствор перемешивается (в спокойном электролите имеет место концентрационная поляризация); в комплексном цианистом растворе, однако, осаждение возможно только тогда, когда потенциал смещен значительно ниже равновесного значения, и поляризация (которая здесь была электрохимической) быстро увеличивается с плотностью тока. Однако, это не вполне убедительно, так как  $\text{Cu}$  в  $\text{CuSO}_4$  находится в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и в виде ионов  $\text{Cu}^+$  в  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ , кроме того, Глестон установил, что при осаждении серебра из  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  имеется небольшая поляризация — иная, чем концентрационная [24 а]. Поэтому оказалось, что иные факторы (помимо поляризации) играют роль в получении хороших осадков из растворов комплексных солей. Одним из факторов может быть присоединение ионов цианидов, которые действуют подобно атомам каталитических ядов, осаждааясь как раз в тех точках, где обычно осаждаются атомы серебра и, таким образом, способствуя осаждению металла в других местах, так что начинается быстрое образование новых кристаллов; следовательно мы получаем большое число мелких кристаллов вместо нескольких больших, и даже тогда, когда осадок еще тонкий, он покрывает всю поверхность катода. При электроосаждении используются некоторые вещества, которые снижают концентрацию простых катионов вследствие образования комплексов. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК) и ее производные являются хорошо известными комплексообразующими агентами. Они, в отличие от цианидов, при электроосаждении регулируют рост кристаллов и дают возможность получать блестящие осадки; кроме того, делают безвредными некоторые примеси и улучшают растворение анода. Безопасность работы выше, чем в случае цианистых ванн. ЭДТК может быть осаждена из отработанных ванн и использована вновь [24] <sup>1</sup>. В случае хромирования градиент потенциала отводит различные анионы ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) от поверхности катода и особенно при высоких температурах (процесс хромирования лучше всего проводить в нагретых ваннах), но в результате теплового движения они периодически сталкиваются. В гл. VII установлено, что при анодировании анионы движутся под действием поля и вероятно соединяются с анодом через (отрицательный) кислород.

При хромировании имеет место противоположный случай; анион должен двигаться против поля, чтобы достигнуть катода, а затем присоединиться

<sup>1</sup> Бриттон объясняет, что хотя комплексообразующие агенты конечно перспективны, однако имеются некоторые трудности, вероятно связанные с их разложением на электродах. Ванны для осаждения сплава цинка и олова, основанные на трехзамещенной соли N-оксигэтилендиаминтриуксусной кислоты, были описаны, но не получили еще промышленного применения [25].

к нему, возможно, только на мгновение через (положительный) хром. Анион может быть затем снова снят целиком полем, но иногда может быть снят только кислород, а на металле остается хром или низший окисел металла, или к поверхности двигаются ионы водорода, удаляя кислород в виде воды. Так как возможны многие варианты реакций, то следует ожидать и низкие выходы по току, большая часть тока расходуется на выделение водорода. Однако, мы получаем осадок хрома, содержащий окисел, а также значительное количество водорода; некоторые авторы (стр. 380) рассматривают осадок как образованный первоначально из гидрида; так как образование металлического хрома связано не с регулярным движением катионов, а со случайным движением анионов, можно ожидать блестящего осадка (почти аморфного), что в действительности и наблюдается. Как уже упоминалось, необходимо тщательное регулирование условий в таких случаях, в частности, концентрации других подвижных ионов, которые могут частично переносить ток. Либо по этой, либо по другим причинам гальваностеги и обращают большое внимание на сохранение соотношения  $\text{CrO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; были выдвинуты различные мнения в отношении оптимального значения этого соотношения. В настоящее время наиболее благоприятным соотношением (по весу) считается 100 : 1 ( $\text{CrO}_3$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), хотя иногда это значение принимается и выше, а именно: 130 : 1<sup>1</sup> [26].

В современных условиях используются вместо серной кислоты (или добавляются к ней) и другие вещества. Последние включают фториды, фторсиликаты и фторбораты. Большое внимание привлекают так называемые «саморегулирующиеся» ванны. Детально эти достижения можно найти в статье Силмана, упомянутой выше. Картина осаждения хрома из раствора анионов, нарисованная выше, ни в коем случае не является общей точкой зрения. Некоторые авторы полагают, что шестивалентный хром сначала восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$  (возможно затем до  $\text{Cr}^{2+}$ ) и затем до металлического хрома. Потенциалы, при которых могут иметь место различные реакции при обратимых условиях, удачно собраны в статьях [27].

**Осаждение из растворов, содержащих металл в виде катионов.** На некоторых металлах достаточно хорошие осадки могут быть получены из растворов простых солей; медь, например, дает удовлетворительные покрытия из растворов, содержащих серную кислоту, но необходимы некоторые меры предосторожности. Если стальную деталь нужно покрыть медью, то осаждение должно быть начато из цианистой ванны, иначе медь будет выделяться в нежелательной форме простым замещением  $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$  — случай, невозможный в цианистой ванне, где концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  поддерживается чрезвычайно низкой, вследствие образования комплексных анионов. Металлы «аномальной» группы (Fe, Co, Ni) могут осаждаться из простых сульфатных или хлористых ванн без затруднений; вероятно, высокие поляризационные характеристики этих металлов являются благоприятствующим фактором. Можно получить гладкие осадки на катоде и равномерное растворение анода только в том случае, если будет обеспечена равномерность состава ванны на поверхности обоих электродов. Тейт указывает, что проблема получения гладких прочных осадков при высокой плотности тока (т. е. высокой скорости осаждения) зависит от скорости, при которой образованный на катоде обедненный слой может быть «перемещен» к аноду для пополнения, а более концентрированный слой у анода «перемещен» к катоду для осаждения. Этот обмен должен происходить быстро, систематически и равномерно. Обычные методы, связанные с пробулькиванием газа или перемешиванием обычной мешалкой, также рискованы и ненадежны. Этот обмен требует рассмотрения с точки зрения инженерной проблемы

<sup>1</sup> В ранних работах это соотношение выражалось в виде молярности  $\text{CrO}_3$  к нормальной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

и в случаях, когда она будет разрешена, станет возможным достичь быстрых скоростей осаждения. Сущность этого явления до сих пор касалась лишь гальванопластики, но вопрос заслуживает изучения и в связи с электроосаждением [28].

**Добавки.** Осаждение из растворов простых солей (например, из сульфатной ванны для цинка или кадмия, фторборатной для олова или свинца) обычно требует добавок к ванне для того, чтобы предотвратить образование грубых или дендритных осадков. Соответствующие вещества найдены — часто эмпирически — и имеется перечень различных соединений. Добавками для цинка может быть сульфат алюминия или декстрин, для кадмия — смесь желатины, дифениламина и  $\alpha$ -нафтола, для свинца — обычный клей является необходимой добавкой. Если осаждение происходит из сульфатной ванны, то желательной добавкой будет смесь желатины и  $\beta$ -нафтола, желатина сама дает небольшой сглаживающий эффект, но действует как защитный коллоид в сочетании с  $\beta$ -нафтолом в растворе. Крезол-сульфоная кислота, добавляемая для стабилизации электролита по отношению к атмосферному окислению, может сама по себе улучшать качество осадка [29].

Многие добавки сами по себе являются смесями неизвестного состава. Даже в случае ванн с комплексными солями часто с успехом используются добавки; кофеин, например, встречается в некоторых рецептах для цианистых кадмиевых ванн. Более чем одна точка зрения имеется в отношении действия добавок, но это действие, вероятно, связано с адсорбцией добавки на активных участках растущих кристаллов, где иначе должно было бы происходить осаждение, так что рост прекращается и осаждение начинается в другом месте. Во многих случаях добавки могут включаться в осадок. Составные части некоторых ванн, которые обычно не называются добавками, действуют аналогичным путем. Классическая работа (стр. 597) по электроосаждению никеля показала, что небольшие количества окисла или основной соли, включенные в осадок, могут уменьшить число мест зародышей кристаллизации и влиять на твердость. Если значение pH контролируется так, что имеет место достаточное количество основного вещества, то можно получить мелкодисперсный осадок и устранить риск укрупнения зерен при отжиге. Многие добавки обладают заметным «сглаживающим» эффектом, так что поверхность после осаждения действительно более гладкая, чем исходная поверхность непокрытой детали. Это ценное свойство изучено количественно Ватсоном и Эдвардсом, которые приняли за стандартную поверхность «микро-канавки матрицы», используемой в производстве грамофонных пластинок. Если раствор содержал сглаживающую добавку, то глубина канавок уменьшалась по мере того, как происходило осаждение. Различие между средней глубиной канавки до и после осаждения, поделенное на среднюю толщину осадка, принято за меру сглаживающего действия. В ваннах для никелирования тиомочевина дает высокое сглаживающее действие, но этилиодид хинолина и кумарин, обладающие худшим сглаживающим свойством дают блестящие осадки. Во всех случаях количество добавки должно быть ограничено. Если количество добавки слишком мало, сглаживающее действие низко (иногда отрицательно) и осадок тусклый, если количество добавки слишком велико, сглаживающее действие также низко и осадок тусклый, иногда темный и хрупкий. Проведенные исследования достаточно ясно объяснили и причину сглаживания. Было найдено, что органические вещества включаются в осадок на выступах, где имеется более свободный доступ и обмен электролита, и во много меньшей степени в металл, осаждающийся в канавках. Поскольку органические соединения препятствуют осаждению (без сомнения за счет адсорбции на наиболее благоприятных местах), в конечном счете осаждение в канавках будет более интенсивным, чем в других местах. Эта выдающаяся работа заслуживает изучения [30].

Добавки изучены Шрайером, который сделал ряд ценных предположений для объяснения своих наблюдений. Он считает, что некоторое уменьшение скорости кристаллизации может быть результатом, того, что добавки адсорбируются на гранях растущего кристалла, так что осаждение, которое имеет место на них, переносится в другое место. Когда, однако, имеется быстрая адсорбция и десорбция, то мы приходим к условиям, когда все возможные места (кристаллизации) становятся покрытыми в единицу времени, осаждение будет происходить случайным образом, давая в результате гладкий тонкий кристаллический осадок; электрохимическая поляризация естественно увеличивается [31].

**Блестящее покрытие.** Некоторые из веществ, добавляемых в ванны для осаждения, играют заметную роль в увеличении блеска. Небольшие количества сероуглерода давно используются в цианистых ваннах для серебрения, но вероятно, что истинное полирование является результатом не действия сероуглерода, а продуктов разложения — возможно мочевины; конечно, добавление мочевины или некоторых других соединений, содержащих серу, к серебряной ванне, улучшает блеск и легче контролируется, чем добавление сероуглерода. Тиомочевина пригодна как блескообразующее вещество, при осаждении меди из сульфатной ванны, будучи примененной вместе с органическими смачивающими соединениями. Медный осадок, осаждаемый из цианистых ванн, содержащих желатину, состоит из чередующихся полос темных и светлых, соответствующих меди и желатине. Подобная полосатая структура найдена для никелевых осадков из «блестящих» ванн. Придание блеска никелевому покрытию может быть достигнуто с помощью анионов (ароматические сульфаматы или сульфамиды) или катионов (альдегиды, кетоны или ароматические амины, или соли цинка или кадмия, которые вероятно осаждают коллоидальную гидроокись или основную соль). Комбинация этих двух типов может дать осадок, который будет более блестящим и более гибким, чем при простом полировании. Данные, касающиеся структуры блестящих осадков, даны в статьях [32].

Явление блескообразования обсуждается в работе [33].

В дискуссии, посвященной блестящим покрытиям, Хор обосновал некоторые теоретические положения для получения блестящего покрытия при электроосаждении и в процессе погружения в расплавленный металл. Вообще, недостаток в сглаживании при катодном осаждении обусловлен тем фактом, что осаждение происходит предпочтительнее в местах с незавершенными слоями атомов. Именно в таких местах с незавершенными слоями происходит предпочтительное растворение металла в ваннах для травления с образованием фигур травления. Ванны для блестящего травления содержат растворы, в которых атомы удаляются случайно, обычно за счет промежуточного образования твердых пленок, так что травление устраняется. Некоторое полирование может быть получено при введении второго металла в ванну, вероятно потому, что посторонние атомы разрушают решетку и уменьшают вероятность осаждения на кристаллографически благоприятных участках; сплавы никеля и кобальта давно известны как сплавы, дающие более блестящие осадки, чем простые никелевые покрытия, хотя на сегодня добавка кобальта нежелательна, будучи более дорогостоящей, чем органические добавки; в других случаях (как например при осаждении сплавов олова и никеля) интерметаллическое соединение сложного строения не образует простых слоев и поэтому не столь склонно к селективному выбору мест осаждения и осаждается на всем катоде. Соосаждение окислов дает лишь ограниченный блеск: коллоидальные частички окиси или гидроокиси слишком велики.

По мнению Хора, лучшими добавками являются:

1. Небольшие подвижные молекулы, которые быстро присоединяются и отделяются, покрывая возможно 90% поверхности в каждый данный момент, но которые постоянно покидают ее и снова соединяются друг с другом

случайным способом, таким образом, оставляя вакантные места для случайного произвольного осаждения металлов<sup>1</sup> (формальдегид, аммиак, цианиды, фторид-ионы, иодид-ионы рассматриваются как действующие таким путем, тиомочевина, вероятно образующаяся из сероуглерода, добавляемого к ваннам для серебрения как блескообразующая добавка, может быть также включена в этот класс).

2. Большие молекулы, обладающие способностью адсорбироваться предпочтительно на таких местах, где происходит осаждение металла (этот класс включает желатину,  $\beta$ -нафтол и различные сульфоновые кислоты). Подробнее см. работу [34].

Известно, что блескообразующие добавки до некоторой степени включаются в покрытие. Блестящие никелевые покрытия из ванн, содержащих нафталинтрисульфонат, содержат углерод и серу. Это обстоятельство выявляется яснее, когда блескообразующее вещество окрашивается; если в качестве блескообразующего вещества использовать фуксин в никелевой ванне, он регенерируется, когда металлическое покрытие растворяется в соляной кислоте, количество ее является линейной функцией от концентрации фуксина в ванне [35]. Многие гальваностеги классифицируют вещества, добавляемые в ванну, как: 1) нивелирующие (или несущие), которые могут применяться в больших количествах, не влияя на качество осадка, они заполняют углубления, но никогда не дают полноты блеска; 2) блескообразующие, которые дают полноту блеска, если они добавляются в очень небольших количествах в присутствии нивелирующих добавок. Для этих добавок имеется критическая концентрация, выше которой они вызывают растрескивание и отслаивание. Фишлок рассматривает соли кобальта, арилсульфоновые кислоты, сульфамиды и сульфимиды как нивелирующие добавки, в то время как кадмиевые и цинковые соли, формиаты, альдегиды и кетоны — как блескообразующие. Эта классификация, по-видимому, имеет научную основу, как показано исследованием влияния двух классов соединений на потенциал, проведенным Ротом и Лайдхайзером [36].

Дальнейшие данные о блестящих и полублестящих никелевых покрытиях даны в работе [37]. Получение блестящих оловянных покрытий из сульфатных ванн с добавкой вязких нефтяных продуктов в октилсерной кислоте обсуждается в статье [38]. Получение блеска на никелевых покрытиях, по-видимому, не связано с небольшими центрами кристаллизации, но достигается, когда свободная поверхность кристаллов плоская и параллельна поверхности основного металла, некоторые ориентации связаны с внутренним растрескиванием и хрупкостью [39]. Электрополировка после процесса блестящего осаждения считается желательной, так как сильно снижает расходы на ручную полировку. При надлежащем контроле результаты становятся более воспроизводимыми, чем это возможно при ручном процессе. Некоторые блестящие ванны пока что приводят к чрезмерному внутреннему растрескиванию в покрытии; случаи растрескивания и отслаивания также обычны. Однако, исследование и контроль могут преодолеть их. Имеется такое мнение, что блестящие ванны дают покрытия менее защитные, чем матовые или полуматовые покрытия, получаемые из старых ванн с последующей обработкой вручную или механически. Даже, если это так, то все же можно, модифицируя блестящие ванны, получить хорошие результаты.

**Периодическое реверсирование.** На сегодня привлекает внимание другой метод процесса сглаживания и получения прочных осадков. Этим методом является периодическое реверсирование тока, так что деталь на короткий

<sup>1</sup> Т. е. веществ с небольшими значениями  $A$  и  $E$  в выражении  $Ae^{-E/RT}$  для энергии, необходимой для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер.

срок становится анодом; анодная обработка предпочтительно удаляет наросты и некоторые части металла, которые являются структурными дефектами. Принцип, по-видимому, разумен, но некоторые авторы несколько критикуют результаты. Интересующиеся этим вопросом могут ознакомиться со статьями [40].

**Осаждение из неводных растворов.** Некоторые металлы, которые не могут быть осаждены из водных растворов вследствие того, что потенциал, необходимый для осаждения, настолько отрицателен, что весь ток будет расходоваться на выделение водорода, могут иногда быть осаждены из неводных ванн. Осаждение алюминия из раствора  $AlCl_3$  в эфире, содержащем также литий-алюминийгидрид, обсуждается в статье [41]. Современные работы Бюро стандартов по осаждению из органических ванн дали покрытия из Be, а также сплавов Be—B, Mg—B, Al—Zr—B и Al—Ti [42].

**Осаждение из растворов без наложения внешней э. д. с.** Простым, но обычно не применяемым методом получения осадков на деталях, является метод погружения в раствор соли более благородного металла. Чистая стальная деталь, будучи погруженной в соответствующий раствор медной соли, быстро покрывается медью по реакции  $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$ . Хотя может наблюдаться хороший внешний вид (если присутствуют соответствующие добавки), покрытие фактически не способно защищать от коррозии. В некоторых растворах оно даже может стимулировать коррозию; общее количество образующейся ржавчины, по-видимому, увеличивается вследствие того, что медь является более эффективным катодом, чем окись железа (стр. 180). Простые соображения показывают, что наличие невидимых зазоров в покрытии, образованном простым замещением, является почти неизбежным, так как катодное осаждение меди зависит от анодного растворения железа и поэтому должно замедляться прежде, чем заполняются зазоры. Для очень мягких металлов, однако, этот процесс «простого замещения» с последующей обработкой поверхности с целью закрытия пустот может иметь практическое значение. Действительно, он используется для лужения небольших стальных деталей. В других случаях покрытия, получаемые простым замещением, пригодны как основа под настоящее электроосаждение, используемое в дальнейшем с применением внешней э. д. с. Покрытия цинком, полученные погружением, используются для обработки алюминиевых деталей перед электроосаждением никеля и хрома (стр. 597).

Основное возражение против простого замещения устраняется, если возникает ток при контакте с другим металлом. Например, осаждение олова на стали может быть осуществлено из кислых или щелочных ванн при использовании алюминиевого контакта в качестве анода, хорошее распределение металла при осаждении зависит от удачного расположения контактных зажимов — устранение непокрытых зазоров в местах самих контактов. Метод может быть успешно использован при обычном электроосаждении для сильно профилированных деталей, когда углубления при ином методе остаются почти непокрытыми. Поршни из алюминиевого сплава обычно покрываются оловом (2,5—5  $\mu$ ). Тонкий слой олова улучшает работу поршня и препятствует его износу [43].

Покрытие, получаемое простым замещением, значительно улучшается при перемешивании. Пионтелли получил хорошо сцепленные и компактные осадки серебра, меди, свинца, таллия, кадмия на цинковом стержне, быстро вращающемся в соответствующем растворе [44].

Механизм взаимных замещений являлся предметом многих исследований. Наиболее важные статьи следующие [45].

Радиоактивные методы использовались в работах [46]. Наибольшее практическое значение имеют методы, которые приводят к осаждению слоя металла, не вызывая анодного разрушения основного металла или контактного материала. Подобным примером является серебрение стекла в растворе,

содержащем аммиачный раствор нитрата серебра и восстановители, такие как сахар или виннокислая калий-натриевая соль. Любой из них является достаточно способным восстановителем, чтобы вызвать образование металлического серебра; реакция сопровождается уменьшением свободной энергии. Тем не менее, энергия активации, имеющая место при образовании ядер серебра в точках, расположенных в толще раствора, высока, так что осаждение происходит преимущественно на границе, т. е. на стеклянной поверхности. Следовательно, становится возможным получение серебряного зеркала. Подобные смеси разработаны для того, чтобы получать металлические покрытия на поверхностях других металлов. Такой метод привлекателен в случае деталей сложной формы — например, для покрытия внутренних частей узких труб, где электроосаждение от внешнего источника тока представляет трудности. При применении этой процедуры к осаждению никеля в качестве восстановителей используется гипофосфит натрия; можно получить твердый слой, содержащий сплав никеля и фосфора, который считается более устойчивым по отношению к коррозии, чем нелегированный никель, но является несколько хрупким. При осаждении благородных металлов осаждение может быть вызвано контактом с основным металлом, но однажды начавшись, оно самостимулируется. Некоторые металлы, подобные свинцу, олову, не могут быть покрыты таким образом, так как места спаев будут оставаться непокрытыми. Все же еще рано говорить, как далеко заменят такие методы стандартные методы осаждения для обычных целей.

Данные по этому вопросу приведены в статьях [47]. Структура покрытий из сплава никеля и фосфора не является продолжением структуры основного металла и не зависит от толщины; она, по-видимому, ламинарна и свободна от пор. В литературе она описана как аморфная, «подобно жидкости» [48].

Важным примером осаждения без тока является осаждение титана. Покрытия из этого металла являются наиболее благоприятными вследствие заметного химического сопротивления. Перспективные результаты получены Страуманисом. Если полоску титана поместить в расплав, состоящий из хлористого натрия (или калия), содержащий точное количество кислорода, она разрушается, образуя черную взвесь. Это происходит потому, что поглощение кислорода увеличивает размер решетки и изменяет коэффициент расширения, так что все распадается на небольшие частички титана, содержащие кислород. Если железная или стальная деталь помещается во взвесь, то жидкость, обладая достаточными восстановительными свойствами, очищает поверхность и способствует тому, что частички титана адсорбируются на ней с образованием покрытия. Однако предпочтительнее начинать работать с порошком титана, уже содержащим точное количество кислорода; весь процесс при этом проводится в атмосфере гелия. Найдено, что просеянный порошок из продажной титановой губки обычно содержит 3—5% кислорода и пригоден для процесса. Лучшие покрытия получаются из сплавов титана с кислородом, содержащим 95% атомов титана. Специальные исследования Страуманиса показали, что осадки образуются непосредственным ударением титановых частичек; небольшой обмен происходит между железом и титаном ( $\text{Fe}$  и  $\text{TiCl}_3$  дают  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{Ti}$ ), но в большинстве случаев этот обмен составляет только 4% от осадка титана, кроме того, осадки образуются на алюминиевых частичках, где обменная реакция невозможна. Титан также может быть осажден на меди. Вообще, адгезия достаточно хорошая и покрытые образцы могут изгибаться без отслаивания покрытия; они устойчивы в азотной кислоте, а также в сульфате меди, хотя, если предварительная очистка недостаточна, появляются красные разводы [49].



## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ПИГМЕНТИРОВАННЫХ КРАСОК

**Цинк-обогащенные краски на органических связующих веществах.** Хотя пигменты из смеси металлического цинка и окисла цинка в старых красках были известны давно, содержание металлического цинка в старых красках было слишком мало, чтобы покрытие могло являться электрическим проводником. Если должен иметь место контакт между частицами, то требуется высокая концентрация пигмента; для цинка — в соответствии с исследованиями Майна — должно быть 95% металла в покрытии, после того как испарился жидкий разбавитель или другой летучий растворитель. С обычными связующими веществами, (льняное масло) можно достигнуть этого уровня пигментации, не делая смесь слишком густой, но несколько лет назад был получен успешный результат при использовании в качестве связующего вещества хлорированного каучука, полученного специальным способом [50]. Позднее Майн провел электрические измерения на различных обогащенных цинком красках. Он получил прекрасные результаты, используя в качестве связующего вещества полистирол, растворенный в ксилоле или в другом летучем углеводороде; добавлялся пластификатор. Если обогащенная пигментированная краска напыляется на стальную поверхность и выдерживается на воздухе, ксилол испаряется, оставляя массу, состоящую из частичек цинка, находящихся между собой, а также и со сталью, в электрическом контакте; для практических целей такое покрытие может рассматриваться как непрерывный проводник, хотя удельная проводимость цинка низка по сравнению с электропроводностью цинкового покрытия, полученного горячим погружением или электроосаждением. Исследования Майна в морской воде в течение 20 месяцев показали эффективную катодную защиту по отношению к стальной основе, даже в местах, где она (сталь) была обнажена вследствие разрушения покрытия. Однако, в соленой воде имеется тенденция к образованию пузырей, особенно в местах, где будет образовываться щелочь на стальной поверхности (катодный участок) под цинковым покрытием (анодный участок); Пасс установил, что в пузырях всегда содержится щелочь и что ее мало или совсем нет в дистиллированной воде <sup>1</sup> [51].

**Краски, пигментированные алюминием.** Все типы продажных алюминиевых порошков содержат частички, образующие высокозащитную оболочку. Они могут содержать окисел или, в случае чешуйчатого алюминия, стеарат алюминия. Контакт металл — металл не легко получается, но Берд проделал некоторые опыты по дроблению частичек в ксилоле, используя шаровую мельницу, позволяющую получать пасту, которая затем смешивается со связующим веществом; его целью было разрушить окисную пленку, окружающую каждую частичку; сплющивание сферы до диска влечет за собой увеличение поверхности и обычная окисная пленка должна разрушиться. Если краска, приготовленная таким способом, наносится разбрызгиванием на сталь и затвердевает прежде, чем разрывы в пленке на отдельных частицах не приведут к образованию свежей пленки, будет наблюдаться контакт как между частицами, так и со сталью. Такой результат не имеет места, если связующее вещество содержало полистирол; вероятно, в полистироле металлические частицы, будучи свежоокисленными с поверхности, отталкиваются друг от друга, так что электропроводность падает. В случае связующего вещества на основе эпоксидных смол, которые приобретают прочность более быстро, наблюдаются лучшие результаты, особенно, если пигмент состоит из сплава алюминия и цинка. Испытывались сплавы с 1, 5 и 10% цинка и наиболее подходящим составом оказался сплав с 5% цинка. Вероятно, улучшение свойств обусловлено лучшей электропроводностью пленки, окружающей зерна (кристаллы), которая становится выше, когда окись

<sup>1</sup> Щелочь будет разрыхлять пленку; имеется некоторое доказательство того, что катодное выделение водорода на границе между цинком и сталью может выжимать краску.

алюминия содержит посторонние атомы. Некоторые лабораторные исследования подтверждают это. Царапины в слое краски, содержащей порошок сплава в эпоксидной смоле, сделанные до самого металла, перед погружением стального образца в морскую воду вызывают очень небольшую коррозию — много меньшую, чем в случае стандартной (обычной) краски. Вероятно, сталь, подвергнутая царапанию, получает необходимую защиту, но это не наверняка. Кроме того, слишком рано говорить, будет ли иметь место защита зазоров в покрытии при работе. До некоторой степени получаются лучшие результаты из смешанных пигментов, содержащих алюминиевый порошок с небольшим количеством цинкового порошка. В таком случае цинк, вероятно, обеспечивает катодную защиту в начальный период, пока с течением времени не установится контакт между водой и алюминием в точках, где окисная пленка мешала этому. После этого анодное растворение алюминия, вероятно, обеспечивает катодную защиту стали и разрушение покрытия происходит менее быстро, чем в случае красок, пигментированных одним цинком; таким образом, уменьшается риск возникновения пузырей. Интересные результаты получены при использовании смолы на полиэфире в качестве связующего вещества, содержащей пигмент из сплава алюминия и цинка. Здесь преследуется защита стали в местах царапин, а так как покрытия очень тверды, то риск появления царапин при эксплуатации уменьшается. Сушка покрытия происходит очень быстро и различные покрытия могут быть получены в один день. Основным практическим возражением против использования эпоксидных смол и полиэфирных красок является то обстоятельство, что добавление отверждающих агентов (или их заменителей) должно быть сделано в последний момент; смеси, полученные другим способом, могут затвердевать в тигле с краской или (что может быть более гибельным) в пистолете для разбрызгивания. В случае эпоксидных смол веществом, подлежащем добавлению в последний момент, является амин или амид; некоторые из аминов образуют токсичные пары или вызывают дерматиты, в то время как некоторые из амидов имеют плохие защитные свойства. В случае полиэфирных смол необходимы две добавки: соединение кобальта (часто нафтенат) может добавляться в начальный период, но органические перекиси (перекись бензоила или перекись метилэтилкетона) должны быть добавлены в последний момент. Результаты, полученные со всеми этими алюминий-пигментированными красками, имеют некоторые варианты; различные лаборатории или даже различные сотрудники в этих лабораториях сообщают различные результаты, вероятно, вследствие небольших различий в технике эксперимента (или в применяемых материалах). Этот вид красок не испытывался в работе. Патент по применению был взят Бердом [52].

Использование алюминия в красках было рассмотрено в гл. XIV. В этой главе рассматриваются ценные свойства чешуйчатого алюминия для внешних покрытий (особенно для защиты легких сплавов), а также введение алюминия в термостойкие силиконовые и титанатные покрытия.

**Краски на основе железа.** Имеются другие возможности для получения металл-пигментированных красок. Если железный порошок смешать с полистироловым лаком, то можно получить краску для стали, эксплуатируемой в атмосферных условиях и имеющей в различных частях следы окарины, ржавчины (и возможно старой краски); в результате получается поверхность, хотя и грубая и неприглядная, но освобожденная от ржавчины; для этой цели могут быть применены некоторые другие металл-пигментированные краски (например, смесь алюминия и цинка в эпоксидной смоле). Густая смесь железа и полистирола (вероятно ее следует более точно назвать пластиком, а не краской) может также быть использована для заполнения отверстий, которые образуются в результате коррозии в стальном листе. Относительно небольшая работа была проделана в направлении использования этого метода для подготовки поверхности перед окраской, но она, по-види-

тому, подает некоторые надежды. Этот метод обладает тем преимуществом перед травлением кислотой и пескоструйной обработкой, что вместо удаления материала и процесса очистки имеет место добавление металла и заметное увеличение толщины. Этот метод может быть легко использован в случаях, когда пескоструйная обработка или травление дороги или представляют трудности. Будет ли смесь железа с полистиролом хорошо сцепляться с поверхностью, устраняя некоторые виды загрязнений, неизвестно, но в ограниченных исследованиях, проведенных в лаборатории автора, не было встречено никаких трудностей, даже, когда покрытие наносилось на поверхность с участками еще старой краски различного типа. Здесь также был взят патент Бердом [53]. Другие краски, содержащие алюминий, разработаны в России для защиты от коррозии теплообменников. Твердое покрытие фенолформальдегидного типа, пигментированное чешуйчатым алюминием, не ухудшает теплопередачу, которая составляет 94—97% от аналогичной для непокрытого металла, и много больше теплопередачи на покрытой ржавчиной стали. Обзор по этому вопросу дан в статье [54].

**Металл-пигментированные краски на основе цементоподобных связующих веществ.** Цементирующие краски были получены в начале 40-х годов в лаборатории автора. Хорошо известно, что пастообразная смесь окиси цинка с раствором  $ZnCl_2$  или паста окиси магния с раствором хлористого магния обладают цементирующими свойствами: любая смесь, отформованная в желаемую форму, осаждается в виде твердой массы, содержащей основной хлорид. Цинковый цемент использовался в первое время в зубо врачебной практике, а магниевый цемент предпочитался для настила полов в домах до тех пор, пока не было открыто, что стальные трубы под его действием подвергаются коррозии. Если, вместо окиси цинка смешать порошок металлического цинка в пасту с раствором хлористого магния, коррозия цинка приводит к образованию  $Mg(OH)_2$ , как катодного продукта, который затем взаимодействует с хлористым магнием, образуя цементирующий основной хлорид магния; или же он может взаимодействовать с хлористым цинком, образующимся в результате анодной реакции, давая цементирующий основной хлорид цинка. В любом случае, принимая, что металлический цинк присутствует в избытке вначале, мы будем иметь массу частичек металлического цинка в контакте друг с другом, которые создадут цементирующую матрицу. Вместо хлорида магния используется раствор хлорида бария; действительно, различные хлориды вызывают аналогичное действие; образование цементирующих соединений для ряда случаев исследовано Майном и Сорнхилом. Массы, содержащие металлический цинк, соответствующую соль (хлорид или в некоторых случаях хлорат, который быстро восстанавливается) и избыток порошка железа, были разработаны автором в качестве защитных (быстро оседающих) металлических составов, которые, когда они твердые, обладают металлическими свойствами (некоторые были магнитными). Вскоре было открыто, что основным практическим значением таких реакций является получение краски, которая в сухом состоянии будет содержать частички металлического цинка в контакте друг с другом. Было приготовлено несколько подобных красок, различных по составу и предназначенных для использования в различных условиях. Табл. 21 показывает состав трех лучших цементирующих красок. Первая была использована в условиях, когда желательно возможно большее содержание цинка, вторая — применяется в промышленных условиях, где желательно минимальное содержание цинка, последняя используется в Британском адмиралтействе, как это указывается на стр. 535, особенно в районах, где выпадают часто дожди и дуют ветры. Цементирующие краски по-существу являются лучшими красками; они быстро осаждаются, давая слой, на котором могут быть нанесены другие покрытия. Цементирующий слой становится твердым и хорошо прилипает к поверхности металла. Однако он чрезвычайно порист и защита

Состав трех цементирующих красок

Краска	Состав
E378	112 г цинкового порошка в 20 мл 44%-ного $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
E390	56 г цинкового порошка, 6 г $\text{FeO}$ , 6 г китайской глины в 20 мл 31% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
E412	336 г цинкового порошка, 6 г $\text{ZnO}$ , 6 г китайской глины и 7 г фосфата бария в 70 мл 22%-ного $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

является скорее электрохимической, чем механической. Этот слой является хорошей основой для покрытия органической краской; цементирующие краски могут наноситься непосредственно на влажную поверхность только что поставленного в док корабля.

Легкость, с которой они наносятся, увеличивают их популярность. Необходимо подчеркнуть, что подобная цементная матрица медленно растворяется морской водой. Существенным является необходимость защиты слоя относительно водонепроницаемым покрытием средней толщины. Так как эти краски разработаны в лаборатории автора, то лучше сделать не личную оценку, а сослаться на объективные заключения, сделанные при испытании в море. Через год детали, имевшие трехслойное покрытие (цементирующую краску (E412), слой продажной антикоррозионной краски и один слой необрастающей краски), не имели следов коррозии в то время, как трехслойное покрытие, состоящее из двух слоев продажной антикоррозионной краски и одного из продажного антиобрастающего состава привело к ржавлению деталей и появлению большого количества пузырей [55].

Применение красок систематизировано в брошюре, изданной цинковой компанией [56].

Улучшенный класс цементирующих красок, предложенный Майном, изготовляется смешением порошка металла с раствором фосфата калия ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$  или  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ). Эти краски хорошо служат даже тогда, когда они применяются на поверхности, покрытой ржавчиной, а также окалиной. Заржавленный образец, покрытый такой краской и погруженный в морскую воду, не подвергается дальнейшей коррозии в течение 6 мес. — даже если покрытие подвергается царапанию до основания; подобные образцы, покрытые цементирующими красками оксихлоридного типа, дают худшие результаты, что, вероятно, обусловлено заметной растворимостью оксихлоридной матрицы в морской воде [57].

Оба типа цементирующих красок пригодны для использования при ремонте и защите металлических поверхностей автомашин, которые подвергаются коррозии. Вид краски, содержащей металлический цинк в  $\text{Zn-Pb}$ -силикатной матрице, рекомендуется для защиты цистерн на кораблях [58].

### ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

**Введение.** Одновременное осаждение двух металлов на катоде с образованием твердого раствора равномерного состава (или возможно истинного интерметаллического соединения, как это наблюдается в случае сплава олова и никеля) связано с некоторыми трудными электрохимическими проблемами. При очень низкой плотности тока (т. е. вблизи равновесного потенциала) можно ожидать, что будет осаждаться только более благородный металл, но, если плотность тока растет, условия становятся более благоприятными для осаждения менее благородного металла, и действительно, если осаждение благородного металла сопровождалось большой поляриза-

цией, то соотношение обоих металлов в осадке может стать таким же, как и при обычных плотностях тока. Вообще, однако, необходимо вводить добавки в ванну, которые будут сближать эффективные потенциалы осаждения, улучшая таким образом перспективы получения совместного осаждения в желаемых соотношениях. Так как отношение двух металлов в осадке вообще отличается от соотношения в жидкости, состав последней будет изменяться со временем, и не всегда можно создать подходящие условия, используя растворимые аноды, содержащие тот же сплав, который желают осадить. Иногда, используя раздельные аноды из металлов, входящих в состав сплава, можно соответствующим регулированием поверхности достигнуть достаточного постоянства в условиях осаждения. Иногда приходится использовать нерастворимые аноды с периодическим пополнением раствора солями обоих металлов. Это связано с недостатками, упомянутыми на стр. 553.

Обобщение данных по вопросу осаждения сплавов дано в статьях [59].

Теоретические принципы содержатся в статье [60].

**Сплавы меди и цинка.** Осаждение латуни на стали представляет практический интерес в связи с применением резиновых покрытий; резина плохо сцепляется со сталью, но много лучше с латунью, вероятно вследствие образования сульфидной пленки при взаимодействии между медью и серой, присутствующей в резине; обычно предпочитают для этой цели получить латунь, обогащенную медью [61]. Ясно, если сталь можно будет покрыть латунью, проблема защиты резиной во многом упрощается. Это не может быть достигнуто из раствора простых солей; ванна, содержащая сульфаты цинка и меди, будет вероятно давать осадок нелегированной меди<sup>1</sup>. Если ванна содержит цианид калия, потенциал осаждения обоих металлов смещается в отрицательную сторону, но потенциал меди смещается значительно, вследствие стабильности комплексных ионов, таких как  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ . Таким образом, становится возможным практически осадить такой сплав. Можно даже использовать латунные аноды для сохранения состава латуни при условии, что плотность тока не слишком высока. Ферроцианиды должны быть исключены. Многие составы ванн для латунирования включают аммиак, но это не обязательно. Если повышается температура (ванны), то удобнее использовать менее летучие основания, такие как моноэтаноламин. Данные о соотношениях компонентов в составах ванн и процессе осаждения можно найти в статьях [62].

Введение в практику ванн для латунирования, свободных от ядовитых цианидов, было бы желательным. Поэтому заслуживают внимания некоторые индийские исследования, хотя они и не доведены еще до стадии промышленного использования. Эти исследования показывают, что комплексы меди и цинка с этаноламином могут дать гладкие сцепляющиеся с основным металлом осадки при широком варьировании соотношения между медью и цинком, и такие щелочные ванны, содержащие медь и цинк (в виде цинката) и глицерин, позволяют осадить оба металла при одном и том же потенциале, так что становится возможным получить осадок сплава [63].

**Другие сплавы меди.** Получение осадков из сплавов меди с оловом из щелочных ванн, содержащих купроцианид и станнат натрия, обсуждается в статьях [64], а из пирогенфосфатно-цианистых ванн — в статьях [65].

Сплавы с 10% олова дают прекрасный золотистый цвет, защищаются лаком и используются в качестве декоративных покрытий. Когда недостаток никеля вызвал необходимость в поисках заменителей, Английский объединенный комитет поверхностной обработки (С. С. Д. А. Ф.) сообщил, что бронза с содержанием олова 10—12% в качестве нижнего покрытия

<sup>1</sup> При электроанализе количественное осаждение меди, свободной от цинка, из смешанного раствора, обеспечивается добавлением  $\text{HNO}_3$ , которая будет восстанавливаться при потенциале более положительном, чем потенциал осаждения цинка.

(толщиной 25  $\mu$ ), на которое наносится слой хрома (толщиной 10  $\mu$ ) дает в атмосферных условиях наилучшие результаты [66]. В литературе имеются данные по осаждению сплавов меди и свинца из цианистотартратных ванн [67], сплава Cu—Ni—Zn из цианистых ванн [68] и сплавов Cu—Ni из тиосульфатных ванн [69].

**Сплавы железа и цинка.** Известно, что сталь, покрытая методом горячего погружения, становится более устойчивой к коррозии в некоторых атмосферах после нагрева, что указывает на образование покрытия из сплава (стр. 548), поэтому особую важность приобретают современные работы по электроосаждению сплавов железа и цинка. Такие работы, проведенные в лабораториях В. I. S. R. A., показывают, что сплавы, полученные таким путем, обладают различными и ценными свойствами. Покрытие, содержащее только 6% цинка, обладает высокой отражающей способностью, хорошо сцепляется со сталью и, осаждаясь предпочтительно в углублениях, обладает тенденцией делать поверхность более гладкой; покрытие твердо, не теряет блеска в закрытых помещениях, но непригодно для использования во внешних условиях. Считают, что сплав с 63% цинка способен противостоять коррозии во внешних условиях. Покрытие может полироваться и его можно хромировать. Сплав с 33—55% цинка также рассматривается как устойчивое по отношению к коррозии [70].

**Сплавы олова.** Покрытия, содержащие олово и никель, могут осаждаться из ванны, содержащей хлориды олова и никеля, наряду с натрий- и аммоний-фторидами. Осадок содержит по существу интерметаллическое соединение и состав почти постоянен (~65% олова), оно твердое и блестящее со слабо краснорозовым блеском, причины его блеска объясняются на стр. 559. Сплав устойчив по отношению к атмосферным условиям и дает значительную защиту даже к атмосферным осадкам с SO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>S; не подвергается действию щелочей, большинства нейтральных растворов солей (кроме легкого потускнения в некоторых случаях), азотной и серной кислот; серная кислота вызывает легкое потемнение; не подвергается действию многих растворов, которые разрушают нелегированные олово и никель. Покрытые детали остаются неизменными после пребывания в течение трех месяцев в условиях домашней кухни, противостоят соли, горчице, уксусу и лимонному соку. С другой стороны, сплавы катодны по отношению к железу, а тонкие покрытия, которые пронизаны порами, недостаточны для защиты стали; если имеется промежуточное покрытие медью (толщиной 12,5  $\mu$ ), то эта комбинация становится защитной против атмосферной коррозии, несмотря на поры в осадке сплава, которые, по-видимому, затем заполняются продуктами коррозии; покрытие темнеет, но остается свободным от ржавчины. Более подробно об этом см. статьи [71].

**Покрытия сплавом из олова и цинка (~75% олова)** осаждаются из горячей ванны, содержащей олово в виде станната и цинк в виде цианида, наряду со свободной щелочью и цианидом. Аноды применения того же самого состава. Детали, покрытые таким путем, находят применение в радио и телевизионных установках, обычно конкурируя с кадмированными деталями; они используются для покрытия определенных частей самолетов, автомобилей и велосипедов. Покрытие может быть запассивировано в 2%-ной горячей хромовой кислоте и является подходящей основой для покраски. Другой вид использования этого покрытия связан с контактной коррозией. Коррозионные испытания в морской и промышленной атмосферах показали, что алюминиевые конструкции, соединенные со стальными болтами, меньше подвергаются контактной коррозии, если сталь покрыта сплавом олова и цинка. Через 6 мес. болты еще легко вывинчиваются: соответствующие результаты с цинковыми или кадмиевыми покрытиями на болтах менее хороши. Поверхности, покрытые сплавами олова и цинка, легко паяются и позволяют использовать некоррозионные флюсы, что является большим

преимуществом. Покрытия не могут соперничать с цинковыми покрытиями, исключительно как защита против атмосферных влияний, но дают преимущества в условиях длительной влажности, когда они, вероятно, имеют защиту, одинаковую с защитой кадмиевыми покрытиями, а, кроме того, более дешевы. Подробности получения и использования этих покрытий даны в статьях [72].

**Сплавы олова и кадмия**, осажденные из фторидфторсиликатной ванны или из станнатиановой ванны, рассматриваются в статье [73].

Сплав олова и меди (зеркальное покрытие)<sup>1</sup> на сегодня используется как покрытие по обеим сторонам Атлантики и хотя оно изменяет окраску во внешних условиях, оно хорошо сохраняет цвет, подобный цвету серебряного покрытия, в большинстве наружных атмосфер; оно сопротивляется действию многих пищевых продуктов; осаждается из ванн, содержащих олово в виде станната, медь в виде комплексного цианида, свободную щелочь, цианид натрия, но требует отдельных анодов из олова и меди. Подробности даны в статьях [74].

При осаждении зеркального металла на профилированных деталях могут быть трудности в поддержании состава в допустимых пределах; приводятся такие термины, как «рассеивающая способность состава», а также «усиление рассеивающей способности», по этому вопросу см. статью [75].

**Сплавы вольфрама.** Высокая устойчивость вольфрама к кислотам делает процесс осаждения металлического вольфрама на других металлах чрезвычайно желательным. К сожалению, осаждение не может быть проведено из водных растворов. Возможен, однако, процесс осаждения сплавов вольфрама либо с кобальтом, либо с железом, или с никелем; этот процесс изложен в основном в работах Холта и его сотрудников. Они получили сплав  $\text{Co—W}$  с 50 % W из ванны, содержащей сульфат кобальта, вольфрамат натрия и лимонную кислоту в молярном соотношении 2 : 2 : 3, значение pH поддерживалось аммиаком; были получены блестящие покрытия, которые не обладают склонностью к потемнению. Сплав с железом содержал 53 % вольфрама, но сплав с никелем содержал только 10—35 % вольфрама [76].

Рассмотрение возможностей осаждения вольфрама, если (и только если) с ним соосаждаются железо или никель, наряду с экспериментальными данными об осаждении, можно найти в статьях [77].

## РАЗРУШЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, ИХ ПРИЧИНЫ И СЛЕДСТВИЯ

**Введение.** Если металлическое покрытие непрерывно и равномерно по толщине, то его поведение в коррозионной среде подобно поведению массивной пластины из того же металла, хотя в силу того, что покрытие может отличаться физически и химически от твердой пластины, нельзя предположить заранее, что скорость разрушения будет точно такой же. Однако, если существуют трещины в покрытии или они образуются в результате небрежного обращения и в процессе коррозии, следует считать возможным образование коррозионных элементов, типа металл покрытия-основной металл. Иногда коррозия одного металла может быть ускорена, а коррозия другого — предотвращена или уменьшена электрохимическим действием. Прежде, чем рассматривать электрохимические аспекты существа дела, необходимо выяснить, какие существуют типы разрушений покрытий.

**Предварительная обработка поверхности.** Если только поверхность, подлежащая покрытию, не является совершенно чистой, то в покрытии будут либо разрывы, либо ослабнет адгезия. Для удаления окалина или ржавчины пригодны либо травление (стр. 371), либо механические методы,

<sup>1</sup> Блестящий сплав состава 40/60 Sn/Cu используется в качестве рефлекторов и называется зеркальным металлом.

такие как обработка дробью (стр. 551). Если металл наносится распылением из пистолетов, поверхность должна быть обработана дробью или песком. В других случаях применяется обычное травление, но следует упомянуть об опасности поглощения водорода; часто, например, предпочитается анодное травление (стр. 373), по крайней мере на конечной стадии. Некоторые покрытия способствуют захвату металлом водорода, который в другом случае удалится бы. При покрытии металла горячим погружением водород, выделяющийся при травлении, может выделяться в процессе или сразу же после погружения.

Если покрытие наносится на поверхность электрохимически, то после удаления окалины и ржавчины, оно обычно полируется механическим или электролитическим методами. Требуется тщательное обезжиривание перед процессом нанесения покрытия. Это может быть проведено различными методами, а часто и комбинированными: а) удаление избытка жиров погружением в бензин или керосин; б) обезжиривание в парах, обычно в очистителях с трихлорэтиленом и в) очистка в щелочи, обычно содержащей силикат, фосфат, карбонат, алюминат натрия или смеси всех их для удаления последних следов масел [78].

Обезжиривание в парах имеет очевидное преимущество: деталь располагается в бачке над кипящим трихлорэтиленом или другим растворителем, который конденсируется на поверхности и стекает вниз, захватывая растворенные жиры; конденсация прекращается, если деталь нагревается до температуры кипения растворителя, так что система менее пригодна для легких деталей, чем для тяжелых, если не приняты меры для охлаждения детали; в любом случае целесообразно применять змеевик с водяным охлаждением, чтобы уменьшить испарение. Одной из серьезных опасностей является коррозия соляной кислотой, образующейся из трихлорэтилена при действии на него влаги, особенно в присутствии света. На сегодня трихлорэтилен обычно слегка подщелачивается, а, кроме того, в качестве дополнительной предосторожности добавляются иногда летучие ингибиторы. Однако некоторые сплавы могут вызывать каталитическое разложение, выделяя HCl (газ), и поэтому лучше всего время от времени жидкость проверять на щелочность; этот процесс описан в статье [79]. Другим затруднением является образование серной кислоты при реакции растворителя с серосодержащими соединениями, образующимися из некоторых масел и смазок. Подробности процессов очистки приведены в статьях [80]. Полная информация о практических испытаниях дана в сообщении [81].

Хотя удаление толстого окисла по-существу происходит перед покрытием, невидимая окисная пленка обычно присутствует на металле перед покрытием или, в случае некоторых операций, образуется после проведения их; для некоторых целей листовая металл, подобно тому, как это делается для железных деталей, пассивируется анодной обработкой в условиях свободного выделения кислорода перед началом катодного осаждения. Вопрос относительно того, что происходит с невидимой пленкой, вызывает некоторые споры. Без сомнения, в кислой ванне окисел железа должен быть удален восстановительным растворением перед процессом осаждения, и в некоторых случаях он может быть восстановлен до металла. Русские работы, выполненные с использованием меченых атомов, указывают, что частичное восстановление пленки может сделать поверхностные условия более пригодными для образования мелкодисперсного непрерывного, адгезионного и защитного покрытия, чем многие другие методы подготовки поверхности [82]. Для металлов, подлежащих покрытию горячим погружением, окисел удаляется с помощью флюсов. При горячем цинковании слой расплавленного флюса наносится на зеркало ванны с расплавом цинка в том месте, где в него вводится деталь. В других процедурах детали обрабатываются флюсом и сушатся нагреванием перед тем, как они вводятся в ванну



для цинкования. При получении оловянного покрытия листы часто вводятся в ванну через слой флюса и выводятся из нее через пальмовое масло. Как для цинка, так и для олова смеси флюсов обычно содержат хлористый цинк и часто хлористый аммоний, которые, вероятно, образуют комплекс  $ZnCl_2 \cdot NH_3$ ; иногда присутствуют мылообразующие добавки и др.

Для покрытия стали алюминием необходимы специальные методы очистки стали перед погружением. Небольшого окисления, которое происходит при соприкосновении с воздухом на пути от бачка, где происходит травление, до ванны с расплавом, достаточно, чтобы помешать нанесению покрытия. В одном американском процессе, где имеют дело с деталями больших габаритов, последние подвергаются щелочной обработке, кислотному травлению, промывке и сушке, затем они пропускаются через расплав из смеси солей, содержащий криолит,  $NaCl$  и фторид алюминия, откуда деталь попадает непосредственно в алюминиевую ванну, которая сама по себе покрыта слоем расплавленной смеси, и затем в смесь солей; детали промываются водой, кислотой и затем окончательно горячей водой. В другом методе, который за последние 10 лет успешно применяется, детали нагреваются в печи в окислительной атмосфере при  $450-650^\circ C$  до образования голубой окисной пленки. Затем пленка восстанавливается при  $850-900^\circ C$  в водороде. Для этой цели можно использовать процесс крекинга аммиака, после чего деталь попадает непосредственно в расплавленный алюминий. Алюминий часто содержит 6% кремния, добавление которого дает более тонкие, но более равномерные и более гибкие осадки. До некоторой степени и губчатое железо, образующееся при восстановлении окисла, вероятно, быстро соединяется с расплавленным металлом. В английском процессе, разработанном лабораторией В. I. S. R. A. для непрерывного покрытия лент, последняя после пропускания между валками над парообразным растворителем, промывается, травится, покрывается глицерином и затем пропускается непосредственно через расплавленный металл. Глицерин сгорает при соприкосновении с жидким алюминием и таким путем сохраняет поверхность неокисленной. Ванна содержит кремний для ограничения роста слоя сплава. Процесс также используется для покрытия проволоки [83].

**Неслошности в покрытиях.** Даже, когда очистка проведена тщательно обычными процессами, на поверхности иногда остаются пятна. Так, например, при лужении меди, содержащей окисные включения, такие пятна вообще не покрываются оловом. Положение улучшается, если медь перед лужением подвергается катодной обработке в щелочи для восстановления окисных включений; однако лучше всего получать медь, свободную от окиси. Наличие окиси основной меди в образце меди обнаруживается при амальгамировании кислотным хлоридом ртути; подобно расплаву олова ртуть не прилипает к включениям, которые таким образом становятся видимыми (темные пятна) [84]. Графит, присутствующий в сталях, также делает необходимой специальную подготовку поверхности для получения непрерывных оловянных покрытий; механическая очистка, например, дробью, за которой следует обработка в специальных ваннах с расплавленными солями, дает требуемую равномерную поверхность. Некоторые стали также неудовлетворительно смачиваются оловом после обычных процессов обработки; такими «трудными сталями» являются стали, которые подвергаются холодной обработке со смазками и последующему отжигу; в результате этого образуется тонкий нереакционноспособный слой. Удаление этого поверхностного слоя может быть осуществлено прокаливанием, травлением в кислотах окислителях. Иногда предоставляют стали корродировать, после чего производят травление. Подробнее такие методы описаны в статье [85]. Очень тонкое покрытие олова на горячелуженой стали пористо; число пор уменьшается по мере роста толщины. В электроосажденных покрытиях пористость также уменьшается по мере роста толщины, но факторы, обуславливающие это, не совсем

те же самые. Электроосаждение начинается с определенных участков и распространяется по поверхности, кроме того, осадок увеличивается и в толщине; чем большее количество металла осаждается, тем меньше шансов получить участки без покрытия. Таким образом, непокрытая поверхность, а также число пор уменьшаются по мере того, как средняя толщина покрытия увеличивается. Во многих инструкциях становится обычным определять в спецификациях минимальную толщину покрытия с целью гарантии от пор. Теперь имеется другое хорошее основание для определения минимальной толщины (стр. 575). Требование иметь толстый осадок просто с целью удаления пористости является расточительством. В свое время можно будет сформулировать электрохимические условия, которые устраняют пористость, даже в очень тонких покрытиях, а именно условия, которые вызывают осаждение одновременно сразу во многих точках, расположенных близко друг к другу, вместо ограниченных точек на большом расстоянии друг от друга. Одно время гальваностеги пользовались «скоростной ванной», в которой применялась очень высокая плотность тока в начальный период осаждения и затем она уменьшалась до обычного уровня. Действие исходной высокой плотности тока (которая будет давать непрочный осадок при длительном воздействии), вероятно, способствует образованию большого числа центров кристаллизации осадка. Имеются другие пути достижения этого, более пригодные для современных условий. Скоростной метод оказался в значительной степени несостоятельным, кроме того, могли быть трудности при применении его в современных ваннах, как это установил Верник [86].

Следует различать число пор на единицу поверхности и общую пористость, долю поверхности, остающейся обнаженной. Поры в покрытии, которые являются катодом по отношению к железной основе, могут быть подсчитаны четырьмя различными путями:

1) феррицианидным методом, при котором покрытый образец выдерживается в растворе  $\text{NaCl}$  (6%) и феррицианида калия (0,05%), так что появляются синие капли над каждой порой в оловянном или никелевом покрытиях по стали; они могут быть легко подсчитаны. Смесь может наноситься на фильтровальную бумагу, которая прикладывается к образцу, и таким образом появление синих пятен может постоянно регистрироваться [87];

2) методом воздействия горячей воды, при котором образец погружается на несколько часов в воду высокой чистоты при  $90-95^\circ\text{C}$ , вода вызывает образование ржавых пятен над порами в оловянном покрытии [88];

3) испытанием в солевой камере, при котором образец выдерживается в тумане  $\text{NaCl}$  в течение 50—100 час., покрываясь ржавыми пятнами в местах пор;

4) испытанием в  $\text{H}_2\text{O}_2-\text{NaCl}$ , при котором образец помещается в раствор  $\text{NaCl}$  (3%), содержащий  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,5% объемных на 20 объемов реагента); в течение 10 мин. появляются ржавые пятна над порами в никелевом покрытии на стали, которые легко могут быть подсчитаны [89].

Данные всех четырех методов не всегда сходятся; раствор феррицианида, особенно, если концентрация феррицианида, чрезмерно высока, может разрушить никелевое или другое покрытие в точках, где покрытие тонко, но не отсутствует и, таким образом, указывать на поры, которые в действительности не существуют. Испытания в горячей воде могут вызвать слишком мало пор, так как электропроводность воды очень низка и коррозия в очень маленьких порах, принимая во внимание время появления, может быть не выявлена. Испытания с применением перекиси водорода не приводит практически к разрушению никеля при рекомендуемой концентрации, и одну причину ошибки можно избежать. Число пор, подсчитанное Шомом, меньше, чем в опыте с феррицианидом, но того же порядка величины; два приведенных подсчета представлены в табл. 22, которая иллюстрирует тот факт, что поры становятся более редкими по мере увеличения толщины

Таблица 22

Количество пор в никелевом покрытии различной толщины, осажденном из ванны, содержащей  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (220 г/л),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20 г/л) и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (30 г/л), (рН 4,0) [90]

Средняя толщина в м	Количество пор на см <sup>2</sup>							
	Метод $\text{H}_2\text{O}_2$				Феррицианидный метод			
0,6	141 142	181 173	153	ср. 158	152 173	144 161	201	ср. 166
1,3	41	71	50	ср. 64	55	76	81	ср. 71
2,5	31	25		ср. 28	41	53		ср. 47
5,0	17	28		ср. 22	33	39		ср. 36

покрытия. Никель был осажден на холоднокатаной стали, предварительно обезжиренной.

В последних работах различие в результатах, полученных тремя методами, объясняется отсутствием электролита в маленьких порах, особенно, если высоко поверхностное натяжение. Количество пор увеличивается: 1) при добавлении смачивающих агентов; 2) при откачке сосуда до введения жидкости; 3) при увеличении давления после введения жидкости [91].

Общая пористость измеряется различными путями. Одним из них является удаление покрытия с основного металла и определение общей поверхности каналов, пронизывающих его, измерение скорости просачивания газа через отверстия при стандартной разности давлений. Для этой цели может быть использован фотометод. Метод продавливания газа в значительной степени предложен Соном и очевидно пригоден при условии, когда не нанесено царапин при удалении (покрытия). Огберн и Бендерли от имени Американского общества гальваностегов сравнили метод продавливания газа и фотометод, рассматривая их как дополняющие друг друга, установили, что оба имеют серьезные недостатки при определении защитных свойств покрытий [92]. Значение общей пористости (предполагая, что в дальнейшем покрытие при работе не нарушается) заключается в том, что она может служить мерой максимальной скорости коррозии, достижимой в условиях, когда скорость катодной реакции неограничена (т. е. при достаточной скорости доставки кислорода). Несколько лет назад была сделана попытка определить максимальную скорость коррозии электрическим методом. Шом измерял ток, устанавливающийся, когда образец никелированной стали присоединяется к образцу из медной сетки, представляющей собой большую поверхность, чем поверхность железа в порах. Электролитом служил 3%-ный раствор поваренной соли, содержащий достаточное количество виннокислой калий-натриевой соли, чтобы предотвратить осаждение железа. Общее количество железа, переходящего в раствор в течение 20 мин., хорошо совпадало с количеством, рассчитанным из количества кулонов, прошедших между образцом и медной сеткой, как это представлено в табл. 23. Обе величины заметно падают при увеличении толщины покрытия.

В то время, когда эти измерения были проведены, предполагалось, что полученные результаты пропорциональны общей пористости, но вероятно надежнее рассматривать их как меру «утечки». Современные работы Бриттона и Кларка предполагают, что сопротивление электролита в каналах пор оказывает влияние на величину тока в большей степени, чем это предполагалось ранее. При омическом контроле сила тока, протекающая через покрытие определенной толщины, будет, конечно, возрастать с увеличением общей пористости, но она также будет уменьшаться с увеличением длины

Общее количество железа, проникшего через никелевое покрытие различной толщины [93]

Средняя толщина в м	Микрограммы растворен- ного железа		Средняя толщина в м	Микрограммы растворен- ного железа	
	определенные по количеству кулонов	определенные колориметри- чески		определенные по количеству кулонов	определенные колориметри- чески
0,6	373	367	10,0	100	100
1,25	293	295	15,0	64	65
2,5	193	197	20,0	38	37
5,0	140	143	30,0	6,5	6,2

каналов пор, если толщина покрытия растет. Имеются также некоторые сомнения в отношении того, наблюдалось ли в некоторых опытах Шома полное отсутствие кислородного контроля [94].

Работы Бриттона и Кларка заслуживают особого изучения. Однако, почти все заключения, выведенные из работы Шома, не были опровергнуты, несмотря на изменения в интерпретации числовых данных. Он изучил многочисленные факторы, которые ранее исследователи рассматривали как причину пористости, и нашел, что некоторые из них не играют существенной роли. Например, при осаждении никеля присутствие или отсутствие пузырьков водорода на поверхности катода едва ли влияет на количество пор. Гальваностеги, конечно, правы в своих желаниях избежать прилипания водорода к поверхности, пузырьки мешают образованию равномерного покрытия и вызывают впадины в поверхностном слое покрытия, но они не являются причиной образования пор через всю толщу покрытия. С другой стороны, если поры являются местоположением посторонних включений, которые не покрываются никелем, то короткое реверсирование тока после того, как осаждение имело место, может привести к более сильному разрушению железа, находящегося в порах, а стало быть и включения. Шом исследовал влияние такого реверсирования и нашел его существенным для уменьшения числа пор, но этот эффект не устраняет их совсем. Шом также нашел, что осадок кобальта содержал только 0,1 среднего числа пор на единицу поверхности от числа пор в никелевом покрытии равной толщины, осажденного из той же ванны. Однако попытки уменьшить пористость и, таким образом, увеличить защиту осаждением тонкого слоя кобальта, за которым следует более толстый осадок никеля, оказались безуспешными. По-видимому, важно удалять взвешенные примеси путем непрерывной фильтрации; удаление нежелательных веществ с помощью активированного угля и другие аналогичные меры предосторожности должны быть горячо поддержаны. Но работа Шома предполагала, что по крайней мере, в случае старых ванн основным фактором, влияющим на пористость, является грубая обработка поверхности перед нанесением покрытия. Случайные царапины, остающиеся на стали перед осаждением никеля или кобальта, вызывают образование синих линий при феррицианидных испытаниях, показывая, что пленка здесь была нарушена. Некоторые образцы были гравированы иглой под нагрузкой, и было найдено, что поры появлялись вдоль царапин, число их на единицу длины увеличивается с нагрузкой на иглу. Отжиг после гравировки, но перед покрытием, мало изменяет число пор, что указывает на неровность поверхности и на то, что не было внутреннего растрескивания, которое является причиной появления пор вдоль царапин. Грубая структура при анодном травлении в HCl также увеличивает пористость. Значение состояния поверхностных условий подчеркивалось в исследованиях Сона и Стира. Соответствующие статьи есть у Шома и Эванса [95].

Машины для гравировки, использованные Шомом и описанные в статьях [96], были впоследствии улучшены. Следует добавить, что были приведены случаи, когда пористость появлялась не только в углублениях, но и на выступах грубой поверхности, а также случаи, когда электроосаждение на гладкой поверхности происходит хуже, чем на грубой, последние случаи являются результатом плохой адгезии, что приводит к разрыву покрытий; для покрытий, проявляющих слабую адгезию, достаточное сцепление можно получить на грубо обработанной поверхности. Положение, вероятно, является значительно более сложным и, кроме того, должно быть принято во внимание современное введение веществ для выравнивания поверхности, которые приводят к образованию желаемого осадка в углублениях.

**Повреждения, возникающие в процессе работы.** Было отмечено, что эксплуатация мало связана с результатами измерения пористости, так что испытания ферроксильным методом или методом горячей воды почти бесполезны при определении качества; в качестве альтернативных методов рекомендуется использование модифицированных солевых камер, нанесение на поверхность покрытия коррозионных паст, с последующей конденсацией воды из атмосферы, содержащей  $\text{SO}_2$  [97].

Недостаточная корреляция между временем службы покрытия и пористостью не является неожиданной, так как ясно, что обнаженная поверхность будет со временем увеличиваться. Помимо растрескивания, вызванного внутренним напряжением, за которым следует отделение покрытия (будет рассмотрено позднее), коррозия сама по себе может вызывать образование оголенных участков, которых нет на свежепокрытой поверхности. Разрушение обычно начинается локально и затем распространяется, как показано на стр. 109. Может случиться, что коррозионные агенты проникают через тонкое покрытие и достигают основного металла прежде, чем распространение коррозии по горизонтали приведет к встрече различных корродирующих участков. Если покрытие равномерное, так что корродирующие объемы являются микроскопическими расширяющимися полусферами, время, необходимое для его перфорации и образования коррозионного элемента, будет грубо пропорционально квадрату толщины для тонкого покрытия, но для толстого покрытия при условии, что начальные центры достаточно соприкасаются, чтобы допустить быстрое слияние корродирующих поверхностей, требуемое время может грубо приближенно рассматриваться как прямо пропорциональное толщине. На сегодня вообще принято, что время жизни покрытия пропорционально толщине и это подкрепляется наблюдениями над тщательно приготовленными материалами с покрытиями равномерной толщины и подвергнутыми испытаниям на геометрически простых формах. В частности, внушительной является опубликованная Худсоном диаграмма, характеризующая время жизни покрытий, как функцию его толщины. Точки для алюминия, цинка и кадмия хорошо ложатся на три различные прямые линии [98]. Если покрытие неравномерно, время жизни будет часто определяться толщиной наиболее слабого места. Установлено, что на горячеоцинкованном железе невозможно получить равномерную толщину покрытия при осаждении некоторого минимального количества цинка, возможно  $\sim 0,02 \text{ г/см}^2$ . Если это принять, то следует, что оцинкованное железо только при толщине, соответствующей  $\sim 0,015 \text{ г/см}^2$ , будет иметь срок службы много меньший, чем 5/7 от срока службы покрытия толщиной  $\sim 0,02 \text{ г/см}^2$ , которое равномерно распределено. Имеются ясные практические указания на то, что время жизни покрытия пропорционально его толщине. Некоторые старые конструкции с толстым гальваническим покрытием были найдены в хорошем состоянии после 15-летней эксплуатации, в то время как заново покрытые железные конструкции подверглись в тех же условиях коррозии в течение года; сомнительно, чтобы старые конструкции покрывались на среднюю толщину, в 15 раз превышающую толщину покрытия на вновь оцинкованных

конструкциях, но, по-видимому, новые конструкции были поставлены в некоторых местах с очень тонким покрытием. Однако, долговечность старого кровельного железа и изгородей в различных местах Австралии (33—100 лет), которая превышает время жизни современной продукции в тех же местах — объясняется Свэном большей толщиной покрытия на старых материалах. Вероятно, что оцинкованное железо, полученное в старые времена, действительно имело более тяжелые покрытия, чем применяемые в настоящее время, частично потому, что поверхность железа была грубее, чем она обычно делается сейчас, а частично потому, что не удалялся избыток цинка — два фактора, на которые обратил внимание Бартлет<sup>1</sup>. Нелегко отнести превосходство старой продукции за счет состава покрытия. Джильберт, например, установил, что примеси, иные чем медь, которые слегка благоприятны, оказывают небольшое влияние на долговечность покрытия при одинаковой толщине [99].

Нельзя не подчеркнуть важности получения равномерного по толщине покрытия для достижения максимальных защитных свойств. Это, в частности, относится к оцинкованной проволоке. Очень равномерную толщину можно получить на проволоке, электролитически покрывая ее цинком по методу Тентона (стр. 593) и достаточную равномерность при нанесении цинка на проволоке из расплава в условиях, когда она выходит из ванны вертикально. Однако, на проволоке, оцинкованной горячим способом, имелись участки с самой разнообразной толщиной. В тех случаях, когда покрытие слишком толстое, оно будет легко трескаться при изгибе или закручивании, особенно, если в покрытии имеется большое количество сплава; там, где оно тоньше, будет быстрее происходить коррозионное разрушение. Материалы с различной толщиной покрытия не оправдывают затраты на цинк. Важность одинаковой толщины в цистернах выявлена на стр. 583. Многие полезные данные в отношении оцинкованных железных и стальных конструкций (включая проволоку, тросы, полосы и скобяной товар) могут быть найдены в обзоре, выпущенном американским обществом испытания материалов (1956 г.), он содержит 21 спецификацию, 3 рекомендации практикам и 5 методов испытания.

Следует вообще согласиться, что пористость никелевых покрытий увеличивается со временем вследствие развития процесса коррозии. Это показано наблюдениями Весли и Кнаппа на тонкой никелевой фольге, которая при выдержке в атмосфере подвергается питтингу, приводящему к перфорации; вероятно, кое-что подобное встречается в никелевом слое на стали. Мы не так озабочены первоначальными порами в покрытии, как активными центрами по определению Пирса и Пиннера (см. ниже); последние можно показать, подвергая образцы анодному растворению при низкой э. д. с., которая не удаляет никель с основной части, а только с активных центров. Испытания дали результаты, находящиеся в согласии с результатами испытаний во время длительного пробега автомашин зимой. Влияние хромирования на никелевое покрытие выявляется поразительным образом в работе Весли. В первые месяцы хромовое покрытие оказывало защитное действие, но затем внезапно оно стало очень сильно ускорять коррозию. Последнее можно отнести за счет взаимодействия большого хромового катода и небольших никелевых анодов (стр. 580). Эта и другая статья американских авторов заслуживает изучения [100].

**Напряжения, разрыв, отслаивание.** Помимо несплошностей, вызываемых коррозией, основной металл может обнажаться в результате трещин, образующихся в покрытиях, за которыми следует вспучивание и отделение покрытия. Это может быть, конечно, вызвано небрежным обращением —

<sup>1</sup> Бриттон установил, что тогда не принималось никаких мер, чтобы предотвратить образование сплава.

в частности резким изгибанием проволоки или полосы. Отделение не обязательно должно происходить на границе между основным металлом и покрытием, если плоскость наибольшего ослабления находится внутри одного из них. Хозерзолл нашел, что, по-видимому, слабая адгезия, проявляющаяся часто в осадках никеля на шлифованной латуни, была обусловлена ослаблением шлифованных слоев латуни, возможно это ослабление было увеличено еще поглощением водорода, линия повреждения проходит через эту ослабленную область латуни, вместо того чтобы следовать по самой границе между основным металлом и покрытием. Если шлифованный материал удален травлением перед тем, как латунь подвергается покрытию, адгезия может быть улучшена и, вероятно, становится равной прочности основного металла или металла покрытия, независимо от того, какой из них менее прочен [101].

Отделение покрытия может происходить только, если энергия деформации тем самым снижается. Вероятно, работа, необходимая для отделения единицы поверхности покрытия, будет почти не зависеть от толщины, в то время как энергия деформации на единицу поверхности (обусловленная внутренним напряжением) будет грубо пропорциональна толщине. Таким образом, для образца, подвергаемого постоянному внутреннему напряжению, должна быть достигнута некоторая толщина, перед тем как может произойти отделение. Это вероятно объясняет то обстоятельство, почему внешнее срезающее усилие, необходимое для отделения осадка хрома со стального стержня, уменьшается, когда толщина осадка увеличивается, как показано в статье [102]. Влияние внутреннего напряжения на усталость обсуждается на стр. 663 этой книги.

Шелушение никелевых покрытий часто обуславливается внутренним напряжением, вызываемым органическими загрязнениями, которыми могут быть лигнин из гальванической ванны или декстрин и желатина из чехлов на анодах; такие вещества лучше всего разрушаются перманганатом калия [103]. Наличие напряжения в осадке можно просто продемонстрировать нанесением покрытия с одной стороны (только) тонкого образца фольги, расположенного вертикально; фольга будет закручиваться в том или другом направлении в соответствии с тем, каким является напряжение — растягивающим или сжимающим; по отражению света из источника можно с помощью рефрактометра грубо измерить напряжение; был разработан другой более усовершенствованный метод, детально обсужденный Хаммондом, который установил, что изменение объема происходит в осадке вскоре после осаждения; на негибкой основе сокращение объема будет вызывать сжимающее или растягивающее напряжение, в то время как расширение будет вызывать напряжения сжатия; на тонком гибком основании полный изгиб происходит в направлении, ослабляющем напряжения, в то время, как осадок, не обладающий адгезией, отслаивается [104].

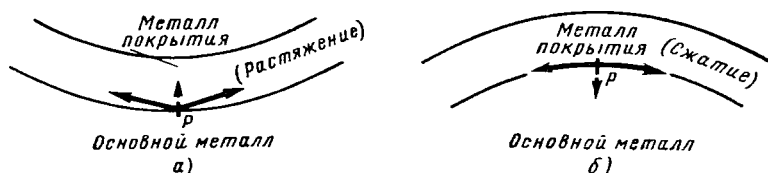
Определенное преимущество имеет нуль-метод; катодное осаждение металла производится на пластине, жестко закрепленной в нижнем конце; стремление катода к закручиванию уравнивается электромагнитной силой, являющейся мерой растрескивания [105].

Знак напряжения может меняться. Хозерзолл установил, что обычно осаждение железа, кобальта, меди, никеля, серебра и кадмия сопровождается появлением растягивающих напряжений, в то время как при осаждении цинка, свинца появляются сжимающие напряжения. Даже для одного и того же металла результаты меняются в зависимости от условий осаждения. Никель дает в основном растягивающее напряжение, если осаждение происходит при низких температурах и низкой плотности тока. Сахарин уменьшает растягивающие напряжения и может даже устранять их; Марчез сообщает, что большие количества сахараина заменяют растягивающие напряжения на сжимающие, но что результаты невоспроизводимы. Наложение

переменного тока на постоянный уменьшает напряжения в никелевом осадке, полученном из ванны Уотта [стр. 597], но не устраняет их.

Некоторые блескообразующие добавки увеличивают напряжения, например, перекись водорода, которая иногда добавляется для предотвращения образования пузырьков водорода на катоде во время осаждения; необходимо, чтобы составляющие смачивающих агентов предотвращали питтинг, не способствуя появлению растягивающих напряжений.

Большой интерес представляет возможность устранения — или даже изменения знака — напряжений в никелевом осадке из сульфаматной ванны, разработанной в Италии. Некоторые добавки улучшают результаты. Диггин установил, что сульфаматная ванна, содержащая нафталин-1,3,6-трисульфоновую кислоту, дает осадки с растягивающими напряжениями при 31°С и сжимающими напряжениями при 49°С [106]. Влияние напряжений на адгезию (по Кушнеру) представлено на фиг. 99. Растягивающие напряжения в осадке стремятся изогнуть поверхность, чрезмерно растягивая ее



Фиг. 99. Внутренние напряжения в электроосадке; напряжение стремится отделить осадок, если оно является растягивающим и напротив прижимает покрытие к основному металлу, если является сжимающим (с расширяющим действием в основном металле).

(фиг. 99, а); две растягивающие силы, действующие в точке Р, не направлены по одной линии, поэтому появляется небольшая результирующая сила, стремящаяся оторвать осадок.

Сжимающее действие в осадке (нивелируемое растягивающим напряжением в металле основания) будет изгибать поверхность, как это представлено на фиг. 99, б, и стремится держать осадок сжатым по отношению к основанию. Тем не менее, если имеется плохая адгезия, то сжимающее напряжение может быть снято само собой при появлении пузыря [107]. Таким образом, в то время как растягивающие напряжения несомненно опасны, нельзя считать, что сжимающие напряжения всегда благоприятны. Вероятно, для сопротивления усталости они будут желательны, так как они могут понижать растягивающие напряжения полуцикла при приложении переменного напряжения. Для обычных целей считается, что если никель осаждается с сжимающим напряжением, может либо начаться разрыв покрытия, либо распространиться уже начавшийся разрыв; опыты, по-видимому, подтверждают это. С другой стороны, количество энергии, необходимое для отделения осадка, теоретически ниже, чем если отделение снимает внутреннее напряжение вне зависимости от того, сжимающее оно или растягивающее. При некоторых обстоятельствах предпочитается иметь осадок, совершенно лишенный напряжения. Следует подчеркнуть, что система периодического реверсирования тока (стр. 560) в дополнение к электролитам, обеспечивающим сглаживающий эффект, также уменьшает напряжение в некоторых случаях [108]. В то время как наличие и отрицательное влияние напряжений в покрытиях не вызывает сомнений, имеется неопределенность в отношении их происхождения. Некоторые напряжения в электролитических покрытиях могут ожидаться в случаях, когда существуют эпитаксиальные соотношения между осадком и основанием. Хозерзолл в ранних статьях обсудил условия, при которых осадок продолжает кристаллическую



структуру основного металла, так что границы зерен в осадке являются продолжением границ зерен основного металла; это обычно возможно, если оба металла кристаллизуются в одной системе, а иногда, если этого и нет (как в случае осадка олова на меди). Хозерзолл считает, что адгезия будет уже хорошей, если продолжается кристаллическая структура основания, таким образом, включения (например, коллоидальная гидроокись в никеле), которые препятствуют такой непрерывности, могут нарушить удовлетворительную адгезию. Исследования, выполненные в лаборатории Финча, показали, что ориентация кристаллов основания обычно определяет таковую в покрытии и что, если это не имеет места (как в никелевом покрытии на олове), то адгезия плохая. Некоторые небольшие несоответствия между исследователями группы Хозерзолла и Финча удовлетворительно объясняются, если предположить, что вопрос о непрерывности должен быть обсужден с точки зрения поперечного сечения, а не внешнего вида металла покрытия [109]. Существует мнение, основанное скорее на теоретических аргументациях, чем на экспериментах, что это эпитаксическое продолжение структуры будет наблюдаться только в том случае, если расхождение между межатомными расстояниями таково, что оно вызывает только небольшую степень несоответствия между положениями атомов двух металлов. Видимо, практика не всегда подтверждает предсказания теории. Джеймс нашел, что железо осаждалось своей плоскостью [110] на плоскости меди {100}, когда расхождение между межатомными расстояниями составляло 12%; тем не менее, наблюдался ориентированный рост. На золоте, однако, где несоответствие может быть малым или отсутствовать, ориентация железа обычно беспорядочна. Экспериментальные данные наводят на мысль, что кристаллографические несоответствия, обусловленные эпитаксией, не являются основной причиной напряжений, имеющих место в электропокрытиях. Напряжения часто, по-видимому, возникают после того, как процесс нанесения окончился, т. е. в случае, когда эпитаксические причины уже не имеют места. Действительно, Садек обнаружил напряжения в медных покрытиях на медной основе, где объяснение с точки зрения несоответствия в межатомных расстояниях исключено [110]. Более возможным является объяснение, что напряжения обусловлены изменением в состоянии водорода, включающегося вместе с металлом в покрытие. Водород может существовать в виде промежуточных атомов водорода (или отчасти в виде пар протон + электрон), как это объясняется на стр. 365. Такой водород оказывает только очень небольшой эффект на размеры решетки, но даже, если изменение размеров решетки велико, он едва ли вызовет напряжения в покрытии, так как в момент осаждения атомы могут свободно занимать положения на расстояниях, отвечающих минимальной энергии напряжения. Однако атомы водорода могут давать молекулярный водород с большим давлением в полостях, существующих внутри покрытия или между покрытием и основным металлом. Если это образование молекулярного водорода, происходящее после осаждения, закончилось, и если металлическое покрытие не прочно сцеплено с основанием, то покрытие будет изменяться в объеме. На практике, однако, покрытие сцеплено с основанием, так что изменение в объеме ограничено и внутренние напряжения остаются в металле; эти напряжения могут быть снижены только в том случае, если покрытие отделяется, так как с энергетической точки зрения отделение будет происходить с меньшей затратой работы, чем в ином случае. Если образование молекулярного водорода в полостях происходит во время осаждения, но газ с высоким давлением улетучивается в воздух после того, как осаждение закончилось, то внутренние напряжения будут направлены в противоположную сторону. Это может объяснить, почему знак напряжений меняется. Следует отметить, что форма полостей может влиять на знак напряжений; если полости проходят под прямыми углами по отношению к плоскости металла, выделение

водорода с высоким давлением может приводить к сближению противоположных стенок полостей, вызывая эффект внутреннего растягивающего напряжения, если полости расположены параллельно плоскости металла, внутренние напряжения будут создаваться под прямым углом к металлу, приводя к сжимающему напряжению в плоскости металла. Если давление водорода увеличивает размер полости или она исчезает при образовании разрыва, напряжение снижается. Но сущность явления сложнее и заслуживает дальнейшего изучения. Работа Сневели о водороде в хромовых покрытиях, в которой это явление рассматривается с точки зрения идеи возникновения неустойчивого гидрида, обсуждается на стр. 380.

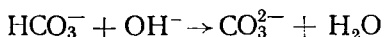
**Трещины в катодных покрытиях.** Рассмотрим с электрохимической точки зрения поведение несплошного покрытия, которое является катодным по отношению к основному металлу. Иногда считают, что катодное несплошное покрытие дает худшие результаты по сравнению с теми, которые получились бы, если бы его не было, поскольку будет происходить интенсивная коррозия на оголенном участке, вследствие комбинации большого катода и малого анода. Электрохимические принципы, однако, наводят на мысль, что такая интенсификация может происходить при определенных условиях, а не всегда. Общие наблюдения, сделанные нами, указывают на случаи, когда не наблюдается интенсификации коррозии в трещинах катодного покрытия. Например, плохо отникелированный руль велосипеда вскоре обнаруживает пятна ржавчины, но проникновение коррозии внутрь происходит медленно, и уменьшение толщины, конечно, меньше, чем общая потеря толщины, которая имеет место на непокрытом стальном руле. Интенсификация коррозии в трещинах наблюдается только в том случае, если соприкосновение жидкости настолько мало, что отдельные части покрытия могут эффективно поддерживать течение катодной реакции. Это, вероятно, происходит тогда, когда покрытая поверхность полностью погружена в жидкость с высокой электропроводностью и когда покрытием является металл, который в катодных условиях будет оставаться свободным от окисла. Это реализуется в действительности на благородном металле подобно меди, как это объясняется на стр. 181. Примером являются ранние исследования в Кембридже на стальных полосах, покрытых медью и никелем. Покрытие разрушалось резким изгибом полосы, так что обнажалась сталь, которая выдерживалась в парах кислоты. Сталь, покрытая медью и выдержанная в парах концентрированной  $\text{HCl}$ , подвергалась локальной коррозии, которая была более интенсивна, чем коррозия на непокрытой стали. Объемистая ржавчина, образующаяся между сталью и медью на сгибах, выдавливает покрытие, так что постепенно повреждения становятся более обширными (вероятно, интенсивность разрушения уменьшается). Подобное отделение покрытия в процессе ржавления отмечалось и в воздухе, содержащем  $\text{SO}_2$  и влагу, как на омедненных, так и на никелированных образцах, но ясно выраженной интенсификации не отмечалось в этих случаях. Электропроводность жидкой пленки была вероятно ниже. Отмеченное заметное увеличение интенсивности, приводящей к перфорации стали вблизи углов, наблюдалась на омедненной стали, несущей разорванное покрытие, через 91 день переменного погружения в 0,5 н. раствор  $\text{NaCl}$ . Однако, при полном погружении, ржавчина образуется с наружной стороны покрытия в трещинах, и отделения покрытия объемными продуктами, образующимися под ним, не происходит. Некоторые другие результаты, полученные в таких же исследованиях, менее легко объяснимы. Стальные образцы, покрытые никелем, на которых покрытие не разрушалось изгибом, обрызгивались ежедневно 0,01 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 37 дней и в промежутках выдерживались в условиях лаборатории; сталь осталась практически неизменной. То же самое наблюдалось для стали, покрытой цинком (который, вероятно, является анодом), в то время как сталь, покрытая медью, испытывала небольшую коррозию, хотя основное

изменение было отмечено как «поверхностное изменение окраски меди». Без сомнения, что здесь внешние части никелевого или медного покрытия (нанесенного методом распыления), пористы, но Роен предполагает, что возможно внутренняя часть слоев толстого покрытия непориста. Другим возможным процессом является то, что на внутренней стороне анодное разрушение стали у основания пор происходит при высокой плотности тока, вследствие близости никеля или меди, сталь поэтому становится пассивной. Другие наблюдения за свойствами покрытий различных металлов, варьируемых по толщине, описаны в той же статье [111].

Бывают случаи, когда определенно пористые покрытия катодного металла дают существенную защиту стали. Пористые свинцовые покрытия эффективны в промышленных атмосферах (они менее эффективны в сельских или морских атмосферах). Ржавчина вообще появляется в порах вскоре уже после выдержки, но потом коррозия перестает развиваться: вообще считают, что поры закупориваются сульфатом свинца [112]. Если мы примем идею закупоривания пор сульфатом свинца, то оказывается, что вначале оба металла подвергаются разрушению. Таким образом, какая бы ни была полярность у электродов в ячейке Fe/Pb, ни свинец на этой стадии не является достаточно анодным, чтобы защитить железо, ни железо достаточно анодным, чтобы защитить свинец. В действительности же свинец слегка аноден по отношению к железу, когда на нем конденсируется влага, содержащая серную кислоту. Если образуется непрерывный осадок сульфата свинца, разрушение свинца прекращается, но если образуется непрерывный осадок кристаллов (опыт химической промышленности показывает, что это может иногда случиться), осаждение сульфата свинца на нем будет поддерживать концентрацию  $Pb^{2+}$  ниже, чем в случае действия влаги, не содержащей ионов  $SO_4^{2-}$ , и потенциал будет смещаться в отрицательную сторону; сомнительно, смещается ли он достаточно далеко для свинца, чтобы обеспечить катодную защиту железа. Очень тонкое пористое покрытие олова, нанесенное на сталь перед окрашиванием, удлиняет период до появления коррозии (стр. 520), несмотря на то что олово является катодом по отношению к стали при обычных атмосферных условиях. Бриттон предложил разумное объяснение отсутствию интенсивного разрушения; он считает, что краска уменьшает эффективность действия оловянного покрытия в качестве катода, поскольку и как показал Мэйн (стр. 501), движение ионов через связующее вещество краски происходит нелегко. Если только участками поверхности, доступными для катодной реакции, являются стенки пор, пронизывающих чрезвычайно тонкое покрытие, катодная поверхность будет, вероятно, меньшей, чем анодная поверхность, и нет основания ждать интенсивного разрушения [113]. Имеется другое возможное объяснение. Коррозия стали, которая начинается с чувствительных точек, может задерживаться или предотвращаться; если поры в оловянном покрытии случайно совпадают с чувствительными точками на стали, то можно ожидать, что пористое оловянное покрытие будет уменьшать вероятность зарождения коррозии.

**Трещины в анодных покрытиях.** Часто указывают, что цинковое покрытие защищает сталь электрохимически, разрушаясь само, когда в покрытиях образуются трещины; цинк (как полагают) разрушается анодно, а сталь защищается катодно. Если это в действительности так, то мы защищаем относительно дешевый материал — сталь — более дорогим — цинком. Это не является неразумным; часто с экономической точки зрения более разумнее защищать стальные подземные трубы, жертвуя магнием в качестве протектора. Сталь для изготовления подземных трубопроводов в некотором отношении более ценна, вследствие дороговизны самого производства, транспорта и укладки труб в землю; стоимость ремонта и неудобство в расположении некоторых секций трубопроводов, на которых обнаруживается сквозное разрушение в недоступных местах, могут быть очень велики, и, если

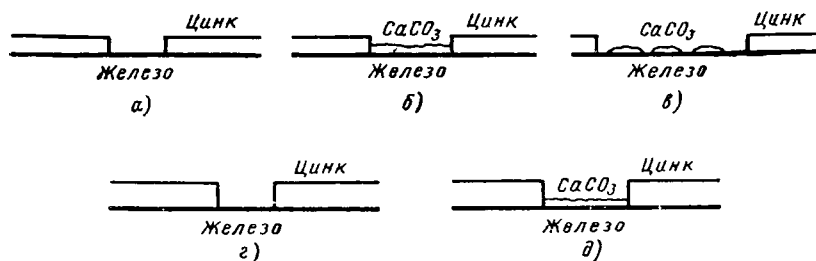
магнийевый протектор может предотвратить разрушение, то жертва сделана не напрасно. Тем не менее, неправильно говорить, что основной формой защиты стали цинковым покрытием является протекторная, за исключением открытых участков и на краях, где покрытие было повреждено при производстве или транспортировке. Основным доводом для нанесения на сталь покрытий из цинка или алюминия является то, что на этих металлах легко образуется защитная пленка (в условиях, которые способствуют образованию на стали незащитной ржавчины). Цинк и алюминий являются металлами фиксированной валентности и твердые продукты коррозии образуются в физическом контакте с металлом. Железо же имеет две валентности и часто образующиеся вначале относительно растворимые соединения  $\text{Fe}^{2+}$  превращаются в менее растворимые соединения  $\text{Fe}^{3+}$  (например, ржавчину) на значительном расстоянии от поверхности металла, так что ржавчина даже, если она имеет частично адгезию, будет прерывистой и незащитной. В щелочных средах в контакте с цементом и известью как цинк, так и алюминий подвергаются разрушению и не могут быть использованы для защиты стали. В атмосферах, способствующих конденсации кислых электролитов (например, железнодорожные тоннели), цинк может разрушаться быстрее, чем сталь, и цинковые покрытия недолговечны. В промышленных или городских районах, где конденсирующаяся влага имеет кислый характер, гальванические покрытия требуют окрашивания после монтажа (стр. 536), но в таких условиях цинк, вероятно, полезен для защиты стали при транспортировке и монтаже. Если оцинкованное железо используется для цистерн, баков или труб, требуется иной принцип. Если цинковое покрытие несплошное, как например вблизи острых углов или мест сверления отверстий, то вначале оно подвергается анодному разрушению, а сталь защищается катодно. Если вода содержит бикарбонат кальция, то вскоре образуется известковый осадок, так как повышение pH, вызванное катодной реакцией, будет способствовать образованию  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов:



и растворимость  $\text{CaCO}_3$  будет вскоре превышена. Известковый слой не обладает электронной проводимостью и катодная реакция будет постепенно уменьшаться, способствуя уменьшению и анодной реакции. Вероятно, медленное анодное разрушение цинка, которое продолжается, будет достаточным, чтобы препятствовать анодному разрушению железа в местах, которые уже подвергнуты коррозии, т. е. в порах известкового слоя; вероятно, ионы железа взаимодействуют с известью и с кислородом в порах с образованием ржавчины и не будут переходить в раствор, таким путем мы получаем защитную форму ржавчины, которая рассматривалась на стр. 153. Слой извести может постепенно становиться известковой ржавчиной или при некоторых условиях он может превращаться в окись или гидроокись цинка. Во всех случаях, слой, сцепленный с металлом, представляет собой в достаточной степени защиту. Это имеет место только в водах, содержащих бикарбонат кальция. Горячеоцинкованное железо недостаточно пригодно для очень мягких вод. Для вод средней жесткости требуется более толстое покрытие цинка, чем для вод большой жесткости. Фиг. 100 подтверждает это. Если вначале имеется небольшая поверхность непокрытой стали (фиг. 100, а), то необходимо покрыть ее карбонатом кальция, а если вода очень жесткая, анодное растворение небольшого количества цинка будет достаточным, чтобы покрыть эту голую поверхность, а также небольшие краевые участки этой поверхности (фиг. 100, б). Однако, если вода менее жестка (или если она содержит много  $\text{Na}^+$ , а также  $\text{Ca}^{2+}$ ), то количество цинка, которое должно раствориться до того, как станет эффективным известковый слой, может привести к обнажению большой свежей поверхности стали, что затормозит

и покрытие поверхности известковым слоем (фиг. 100, в). Этого можно избежать только увеличением толщины цинкового покрытия (фиг. 100, г), так что некоторое разрушение цинка приведет к обнажению небольшой части поверхности стали (фиг. 100, д). Метод изучен и обсужден в статье [114].

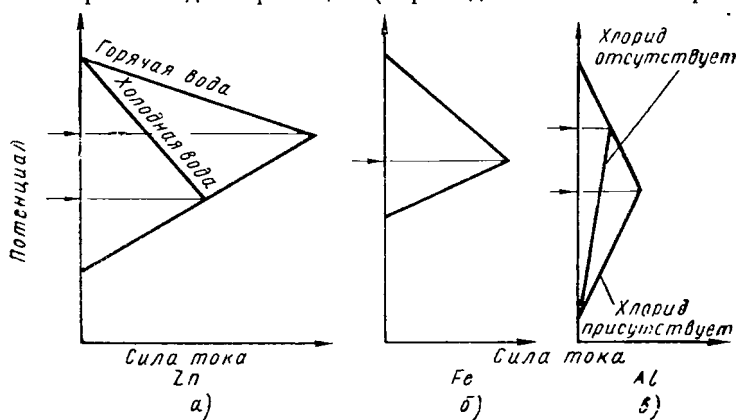
В большинстве вод полярность электродов в ячейке  $Zn/Fe$  меняется при высокой температуре и цинк становится катодом. Таким образом, защита



Фиг. 100. Поведение стали, покрытой цинком.

а — сталь в трещине цинкового покрытия в жесткой воде; б — покрывается  $CaCO_3$  без серьезного расширения трещины; в — в мягкой воде большое разрушение цинка не создает условий для покрытия стали; г — требуется еще большая толщина цинка для того, чтобы создать указанное покрытие д (на фигуре представлены в виде диаграмм результаты С. К. Бриттона).

стали, подвергающейся коррозии, в системах с горячей водой недостижима, и должны быть приняты меры, чтобы острые углы или другие обнаженные места не подвергались воздействию воды. Вероятная причина изменения полярности предлагается на фиг. 101 (а и б). Потенциал в воде является таким, при котором анодная реакция (переход ионов цинка в раствор в раз-



Фиг. 101. Поляризационные диаграммы, показывающие, что цинк, обычно являющийся анодом по отношению к железу при низких температурах, становится катодом при высоких температурах, когда окись цинка является более хорошим проводником электронов. Цинк обеспечивает защиту в несплошных местах в холодной воде, но обычно не защищает в горячей воде. Алюминий обеспечивает защиту в соленой воде, но обычно не защищает в пресной воде.

рывах окисной пленки) происходит точно с той же скоростью, что и катодная реакция, которая включает переход электронов через пленку, это дается точкой пересечения двух поляризационных кривых. При обычных температурах потенциал цинка более отрицателен, чем потенциал железа, так как цинк является анодом по отношению к железу, которое защищается электрохимически при условии, что корродирующая поверхность невелика по сравнению с поверхностью цинка. Однако при высоких температурах окись цинка становится лучшим проводником и катодные кривые становятся менее крутыми, так что стационарный потенциал цинка, соответствующий

точке пересечения поляризационных кривых теперь лежит над потенциалом железа; цинк становится катодом и не может обеспечить защиты. Перемена потенциала изучена экспериментально в статье [115].

Анодное разрушение алюминия чрезвычайно локализовано и хотя анодная поляризационная кривая начинается с более отрицательного уровня, чем для цинка, она более крутая, и точка пересечения поляризационных кривых, определяющая стационарный потенциал, может лежать при более положительных потенциалах, так что цинк может быть использован для катодной защиты алюминия (стр. 179). Эффективный потенциал алюминия зависит от состава растворов, будучи, как обычно, более активным (более отрицательным) в растворе хлоридов, которые стимулируют анодную реакцию (стр. 223). Таким образом, в соленой воде алюминий, являясь эффективным анодным покрытием по отношению к стали, будет давать катодную защиту на ней при условии, что поверхность корродирующей стали не слишком велика, в то время как в большинстве водопроводных вод алюминий является либо катодом по отношению к стали, либо недостаточно аноден, чтобы обеспечить необходимый защитный ток (фиг. 101, в). Это было показано в ранних опытах на стальных полосах, покрытых алюминием методом шоопирования. Образцы изгибались для того, чтобы повредить покрытие и погружались в воду. В водопроводной воде Кембриджа (содержащей бикарбонат кальция, но практически не содержащей хлоридов) ржавление начиналось примерно через 3 часа, в то время как в 0,5 н. раствора NaCl сталь не обнаруживала коррозии даже через 31 сутки. Образцы, покрытые цинком методом распыления, защищались в обоих электролитах, но разрушение в растворе хлорида протекает более быстро, чем в случае покрытия алюминием; если цинк почти израсходован, образцы начинают ржаветь, и это происходит через 20—27 суток в зависимости от толщины покрытия. Было сделано заключение, что там, где имеется риск повредить покрытие, необходимо в пресной воде применять цинковое покрытие, а для растворов солей, в которых любой из этих металлов дает защиту вначале, алюминиевое покрытие предпочтительнее, поскольку защита будет более длительной. Там, где в покрытии не было царапин, образец, покрытый алюминием распылением, не обнаруживает коррозии в водопроводной воде. Это может быть обусловлено тем, что поры блокируются продуктами коррозии, или тем, что поры не проникают до стали. Иммуитет стали в растворе хлорида в местах изгибов обуславливается катодной защитой; царапины, образующиеся при изгибе стали, слишком широки, чтобы можно было бы говорить о блокировании их продуктами коррозии [116]. Иногда катодная защита распыленным алюминиевым покрытием начинает проявляться лишь через некоторое время. Если какой-либо металл, покрытый окисной пленкой, приводится в соприкосновение с раствором, то нужно время, чтобы микроскопические разрушения разрослись в определенную площадь коррозии. В случае алюминия разрушения наблюдаются только в условиях, когда доставка кислорода мала (стр. 199). Потенциалы алюминиевой полосы, частично погруженной в 0,1 н. KCl, сдвигаются со временем в положительную сторону, что указывает на восстановление пленки, в то время как потенциал цинковых, железных или стальных образцов в этих же условиях смещается в отрицательную сторону, что указывает на разрушение пленки [117].

В 1931 г. Бриттон испытывал пластины стали с напыленным алюминием различного качества и толщины юго-западнее Кэмбриджа, где атмосфера свободна от тумана и соли, и конденсированная влага, вероятно, обладает небольшой проводимостью — все это представляет собой условия, неблагоприятные для катодной защиты. Через три месяца на поверхность покрытия наносились царапины, так, чтобы обнажить сталь, которая через 2 дня покрывалась типичной коррозией. Коричневая ржавчина оставалась в местах царапин 3 месяца, после этого она постепенно темнела и наконец

исчезала, ее место занимали темные пятна, вероятно указывающие на восстановление до магнетита. Семь лет спустя, когда образцы были сняты, сталь с нанесенными царапинами была практически свободной от коррозионных продуктов. Это указывает на явную катодную защиту. Было сделано предположение, что разрушение пленки окиси алюминия происходило после того, как образовалась гидроокись  $\text{Fe}^{2+}$  в качестве первичного продукта коррозии железа. Гидроокись  $\text{Fe}^{2+}$  поглощала кислород, превращаясь в ржавчину, и каналы между чешуйчатыми частичками алюминия оказались в анаэробных условиях, пленка окиси алюминия не сохраняется в целости и постепенно алюминий становится анодом и начинает генерировать ток достаточно сильный, чтобы защитить стальной катод и таким путем восстановить ржавчину до магнетита. Роль продуктов коррозии железа в превращении алюминия в эффективный анод выявлена в работе [118].

Испытания Бриттона описаны в статьях [119].

Был поднят вопрос относительно того, находится ли алюминиевое покрытие в достаточно хорошем электрическом контакте со стальной поверхностью для того, чтобы действовать в качестве протектора и обеспечить катодную защиту в трещинах. Предмет спора заключается в утверждении, что каждая частичка алюминия, вылетающая из пистолета, окружена окисной пленкой и стало быть не может давать контакта. Такой аргумент неубедителен. Поверхность пленки, которая окружает сферическую частицу, будет недостаточна для того, чтобы покрыть ту же частицу после того, как она расплющивалась в диск при ударе. Таким образом, электрический контакт между напыленным алюминием и сталью, вероятно, устанавливается, а также таким путем и между отдельными частицами алюминия. В опытах автора контакт был достаточно хорошим и это подтверждается другими опытами. Волкиден определил, что сопротивление между напыленным алюминием и стальной основой равно только  $\sim 0,1 \text{ ом/см}^2$ , в то время как Толли установил, что удельная электропроводность напыленного алюминия составляет  $1/5$  от электропроводности литого металла. Учитывая эти значения, а также данные других авторитетных источников и точные данные Майна и Ван Роена, которые тщательно изучили этот вопрос, автор не имел сомнений относительно электрического контакта между покрытием и основным металлом. По этому вопросу следует ознакомиться со статьями [120].

Необходимо более серьезно рассмотреть вопрос относительно того, играет ли роль катодная защита при нормальной работе напыленного покрытия. Некоторые авторы связывают защиту с закупориванием трещин в покрытии продуктами коррозии. Когда покрытие не подвергается разрыву при изгибе или нанесению царапин, закупоривание пор, вероятно, играет большую роль в защите, которая, как уже установлено, проявляется в некоторых случаях, когда покрытие катодно по отношению к основному металлу; продукты коррозии, сами по себе, часто возникают при электрохимическом взаимодействии между двумя металлами. Однако, в некоторых случаях катодной защиты, описанной выше, ширина трещин в покрытии может быть в несколько сот раз больше толщины покрытия и о механическом закупоривании таких трещин не может быть и речи.

Ввиду разноречивости данных (некоторые из них отброшены без какой-либо попытки проверить правильность эксперимента), автор желает восстановить некоторые факты, основанные на личном наблюдении. 1) Существует достаточный контакт между напыленным алюминием и сталью, чтобы дать ток, необходимый для катодной защиты при условии, что алюминий определенно аноден по отношению к стали в жидкости, смачивающей поверхность. 2) Случаи, когда сталь не корродирует в широких трещинах покрытия, могут быть объяснены только катодной защитой, это, конечно, не исключает возможности, что механическое блокирование играет полезную роль при наличии узких трещин. 3) Имеется много случаев, когда нет катодной

защиты, либо а) потому, что алюминий катоден или недостаточно аноден по отношению к стали, или в) потому, что электропроводность жидкости (в трещинах, порах) слишком мала, или с) потому что трещины слишком широки. Условия непрерывного смачивания соответствующей жидкостью с высокой электропроводностью более благоприятны для катодной защиты, чем атмосферные условия, где поверхность периодически подсушивается.

**Защита в трещинах кадмиевого покрытия.** Кадмиевые покрытия широко используются для стали не только для защиты ее от разрушения, но также для предотвращения серьезной контактной коррозии, если сталь находится в контакте со сплавом алюминия. Имеются некоторые колебания в использовании кадмиевого покрытия на высокопрочных сплавах, вследствие опасности водородной хрупкости. Этот вопрос обсужден на стр. 379, 380. При некоторых других обстоятельствах, однако, кадмиевое покрытие ведет себя удовлетворительно. Сталь с царапинами в кадмиевом покрытии обычно не подвергается коррозии. В соленой воде это иногда объясняется закупориванием их основным хлоридом или другими продуктами. Однако, защита в трещинах наблюдается и в деминерализованной воде (без солей), где объяснение, основанное на образовании основного хлорида, непригодно. Нормальный электродный потенциал кадмия менее отрицателен, чем потенциал железа, и, если элемент  $\text{Cd}—\text{Fe}$  погружен в раствор, содержащий оба иона в эквивалентных количествах, то кадмий будет катодом, так что электрохимической защиты железа ожидать нельзя. Если, однако, такой элемент помещен в воду, не содержащую ни ионов железа, ни ионов кадмия, имеет место иной случай, а именно, становится существенной энергия активации. Два металла, по крайней мере, вблизи контакта будут иметь один и тот же потенциал по отношению к воде, и при этом общем потенциале, вероятно, кадмий будет переходить в раствор быстрее, так как его энергия активации относительно низка, в то время как железо с его высокой энергией активации будет переходить в раствор более медленно, чем в случае, если бы оно не было соединено с кадмием. Таким образом, контакт будет обеспечивать значительную катодную защиту по отношению к железу. Этот вопрос обсуждается ниже на стр. 592.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЙ

**Благородные металлы.** Высокая стоимость металлов, подобных золоту и платине, лимитирует их использование для получения тонких слоев и для специальных целей. Риск интенсивной коррозии при нарушении покрытия весьма реальный; несколько лет назад стальные перья, покрытые золотом, продавались свободно, золото однако вскоре стиралось с острия, приводя к фатальной комбинации большого катода и маленького анода. Увеличение твердости уменьшает риск, но улучшение не всегда очень велико. Последние измерения, сделанные в России, показали, что число оборотов латунного роллера, необходимое для сдираания осадка, только в 1,6 раза больше для золота, легированного никелем, чем для нелегированного [121].

Родий — твердый материал, используется для рефлекторов и электрических контактов. Хотя до некоторой степени родий менее стоек, чем золото, родий заметно разрушается в воздухе, содержащем высокую концентрацию  $\text{SO}_2$ , он обычно противостоит атмосферным осадкам. Родий обычно осаждается из ванн, содержащих сульфаты, фосфаты или обе соли — сульфат лучше для толстых осадков; в последнем случае заслуживает внимания также сульфатная ванна [122]. Рефлекторы с родиевым покрытием остаются неизменными в условиях, при которых серебро темнеет. Родий благоприятен для электрических контактов, когда имеет место очень низкое напряжение и когда могут быть губельны любые помехи в переносе электронов; в радиочастотных или других работах изменение сопротивления может вызвать лож-



ные сигналы, в то время как окисные или потемневшие пленки могут быть причиной выпрямления тока [123].

Платина обычно осаждается из гексаоксиплатинатных ванн, но относительно толстый компактный слой платины, который можно получить плакировкой, является более надежным: платинированные (методом плакировки) аноды используются при катодной защите судов (стр. 276). Процессы электроосаждения описаны в работе [124].

Другие металлы платиновой группы используются для специальных целей. Палладий может быть осажден из ванны, содержащей комплексный нитрит  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ , который позволяет использование растворимых анодов; толстые осадки могут быть получены из хлористой ванны, но последнее требует использования нерастворимых анодов и отдельных ячеек [125]. Рутений может быть осажден из растворов  $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$ , содержащих  $\text{HCl}$  (кислоту). Условия осаждения описаны в статье [126].

Использование серебра в качестве покрытия для бытовых изделий хорошо известно. Подобно золоту, оно осаждается из цианистой ванны, в которой находится в виде  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  или  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , раствор обычно готовится растворением цианида серебра в цианиде калия или натрия, присутствующего в избытке для того, чтобы предотвратить образование на аноде пассивирующих пленок; необходимое количество тем выше, чем выше плотность тока. Ванны всегда содержат карбонат (образующийся при действии  $\text{CO}_2$  на цианид), и это увеличивает электропроводность и рассеивающую способность, но потребление тока не обязательно уменьшается, так как увеличивается риск образования пленок на аноде. Один состав для ванн содержит нитрат натрия. Состав ванн для серебрения обсуждается в статьях [127]. Серебрение обычно совершенствуется введением в ванну сероуглерода, тиомочевины, тиосульфата или других блескообразующих добавок. Перспективы использования ванн без ядовитых цианидов стимулируют исследование безцианистых ванн, основанных, например, на применении тиомочевины или гуанидина [128].

Медь также может быть осаждена электролитически и в тех случаях, где основным металлом является сталь, меднение должно быть начато из цианистой ванны (стр. 555) и продолжено в сульфатной ванне. Желатина или квасцы иногда добавляются для улучшения осадка. Осаждение из пирофосфатной ванны дает плотный осадок, который русские ученые связывают с образованием слоя ионов  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , соединяющихся с каждым кристаллическим ядром и блокирующих его рост, так что кристаллическая структура остается тонкой [129].

Вообще опасность интенсивного разрушения в порах тонких электроосадков является вполне реальной (стр. 580). Если сталь подлежит защите, она может быть надежно защищена толстым компактным слоем, полученным в процессе плакировки; здесь имеет значение природа связи — вопрос обсуждается в статье [130].

**Оловянные покрытия.** Олово наносится на сталь, а также на медь и ее сплавы, погружением в расплав, электроосаждением или напылением. Наиболее широкое применение находят покрытия, полученные горячим или гальваническим способом, но имеются и другие важные применения.

Для покрытий, полученных горячим погружением, металл должен быть очищен, покрыт флюсом и погружен в расплав олова. Покрытия на меди или стали имеют слой сплава олова с основным металлом и верхний слой олова. Покрытия используются для промышленного оборудования, в быту, для оборудования молочных фабрик и для некоторого электрического оборудования, включая проволоку.

В одном из вариантов процесса, известного как «Niping», олово в виде расплава, чушек или порошка наносится определенным способом на подготовленную и подогретую поверхность. Этот процесс полезен для нанесения

покрытия на локальных участках или для покрытия полосы или сосуда лишь с одной стороны. Оно обладает тем недостатком, что значительная часть нелегированного слоя олова может быть удалена, на меди остается лишь тонкое покрытие, которое в значительной части содержит сплав. Практическое руководство по контролю процессов горячего погружения дано в брошюре Хора [131].

Горячее лужение стальных полос широко освещено в статье [132].

Для получения электролитического покрытия оловом пригодны различные электролиты. Особые условия ускоренного метода нанесения оловянного покрытия на быстро вращающейся полосе связаны с появлением специально разработанных ванн, на которые взяты патенты. Примерами является ферроостаннатная ванна (Ferrostan), основанная на сульфате двухвалентного олова и фенолсульфоновой кислоте, «галогенная ванна», основанная на хлориде олова с щелочным фторидом. Две кислые ванны требуют органических добавок [133].

Для медленного нанесения покрытия в основном используются три типа растворов: 1) кислая сульфатная ванна, содержащая сульфат  $\text{Sn}^{2+}$ , свободную серную кислоту и техническую крезолсульфоновую кислоту с желатиной и  $\beta$ -нафтолом в качестве добавок; 2) щелочная ванна, содержащая олово в виде станната и 3) кислая фторборатная ванна, содержащая органические добавки. При нанесении покрытия из щелочной станнатной ванны удваивается количество ампер-часов для того, чтобы получить осадок той же толщины, какая требуется из ванны, содержащей соль  $\text{Sn}^{2+}$ . Щелочная ванна обладает, однако, тем преимуществом, что в нее не требуется вводить добавки и требуется менее тщательная предварительная очистка металла, подлежащего покрытию. Станнат калия и КОН имеют некоторое преимущество перед соединениями натрия, так как высокая растворимость станната калия позволяет осаждать олово при высокой плотности тока. Более низкая стоимость соединения натрия, однако, стимулирует их использование в тех случаях, когда не требуется более высокая скорость осаждения. Станнит должен быть исключен, так как он является причиной образования губчатых осадков, поэтому растворение анодов должно контролироваться, чтобы избежать образования станнита. Для анодов из олова требуемые условия получаются либо тем, что они подвергаются первоначально в течение одной минуты действию плотности тока, значительно более высокой, чем используемая при нормальной работе, либо медленным погружением оловянных анодов, через которые идет ток, в ванну. Слишком высокая плотность тока может привести к полной пассивации, поэтому существуют специальные сплавы для анодов, позволяющие расширить верхний предел возможных плотностей тока; последние обычно используются в ваннах со станнатом калия, вследствие их более высокой скорости осаждения. Электролитические покрытия используются в электрическом оборудовании и для различных целей, для которых также используются и покрытия, полученные горячим методом. Они имеют те преимущества перед горячим погружением, что позволяют значительно увеличивать область толщин. В электрооборудовании покрытия из олова имеют преимущество легкой спайваемости, таким образом, устраняется использование коррозионно-активных флюсов; эти покрытия хорошо противостоят парам из древесины, изоляционных материалов и пластиков, которые могут быть пагубны для цинка и кадмия (стр. 453).

Толщины покрытий, рекомендуемых для различных целей, предписываются в стандарте В. S. 1872. Различные электролитические процессы обсуждаются в статьях [134]. Пирофосфатная ванна рекомендована в статьях [135]. Брошюра [136] дает общее руководство по практическому использованию методов.

Методы производства луженой стали (малоуглеродистая сталь, покрытая очень тонким слоем олова) подвергались за последнее время изменениям.

Большинство заводов в настоящее время используют непрерывные процессы для получения тонкой ленты; сталь, начиная с чушки, утоньшается непрерывно и, наконец, превращается в тонкую полосу или проволоку, которая может быть далее подвергнута процессу лужения.

Одно время оловянное покрытие всегда получалось горячим методом и этот процесс еще частично используется; полосы пропускаются через флюс в расплавленное олово, из которого они вынимаются через пальмовое масло, затем пропускаются между роллерами, которые контролируют толщину покрытия.

Недостаток в олове, возникший во время второй мировой войны, вызвал интерес к использованию электролитических процессов; последние сначала привлекли внимание как наиболее подходящий способ нанесения покрытий на непрерывную стальную полосу. Электроосаждением можно получить более тонкие покрытия, чем при горячем методе; применение его дает возможность экономить олово в период его нехватки за счет некоторого ухудшения качества. Проблемы получения продукции в большом масштабе были настолько быстро и успешно решены в американской промышленности, что электроосажденное олово получило большую и растущую область применения.

В настоящее время используется процесс непрерывного пропускания стальных полос через травильные растворы и затем через ванны для электроосаждения, в которых олово осаждается при высокой плотности тока; используемые ванны были упомянуты ранее (стр. 588). Полоса, имеющая матовое белое покрытие, пропускается далее через промывные баки к печам сопротивления или высокочастотным, где она быстро нагревается до температуры, несколько выше температуры плавления оловянного покрытия. Полоса затем пропускается через хромовую кислоту или хроматную ванну с наложением или без наложения тока (процесс пассивации), затем полоса промасливается либо пропусканием через туман масляных капель, либо распылением масляно-водяной эмульсии. Этот процесс позволяет получить блестящие покрытия, как и в процессе горячего погружения, а также способствует облегчению процесса пайки, что имеет некоторое значение при производстве консервных банок. В этом процессе образуется слой сплава (подробнее см. работу [137]). Применение этого процесса к небольшим деталям, покрытым оловом гальваническим способом посредством погружения их в соответствующее горячее масло, описано в статье [138].

Процесс пассивации улучшает сопротивление к потемнению и сохраняет легкую спаиваемость. Он также предотвращает изменение цвета оловянного покрытия при отсутствии лакировки. Процесс промасливания облегчает обработку полос в производстве, а также дает некоторую дополнительную защиту против атмосферных влияний.

Толщина покрытия, которая может быть получена электролитическим методом, лежит в пределах  $\sim 0,4$ — $1,6$   $\mu$ , в то время как при горячем погружении толщина покрытия лежит в области  $\sim 1,6$ — $20,3$   $\mu$ . Для консервных банок толщина обычно составляет  $\sim 0,8$ — $2,5$   $\mu$ , более толстое покрытие из олова при горячем погружении используется обычно для металлических скобяных изделий, таких как оборудование молочных фабрик и кухонной утвари, газовых счетчиков, контейнеров, которые предназначены для повторного использования и нефтеналивных баков. Ввиду малой толщины электролитическое олово вообще менее устойчиво, чем покрытие, полученное горячим методом. Оно, однако, дешевле и обладает достаточной коррозионной устойчивостью во многих случаях, особенно, когда оно покрывается лаком или иным декоративным покрытием.

Подробности применения электролитического процесса даны в статьях [139].

Детальное описание оборудования может быть найдено в статьях [140].

Общее описание методов получения и качества оловянных покрытий читатель найдет в работах [141].

Оловянные покрытия обычно не используются для защиты стали в наружных условиях, они находят наибольшее применение для промышленных и бытовых емкостей и оборудования заводов, производящих пищу и напитки, для которых хорошая устойчивость по отношению к коррозии и безвредность для жизни продуктов коррозии делает оловянные покрытия особенно пригодными. Защита, которую олово может дать металлу, однако, представляет значительный практический интерес. Олово обычно анодно по отношению к меди и будет защищать ее в разрывах покрытия. Слой сплава олова и меди, однако, более положителен по отношению к олову и может быть анодом по отношению к меди. Испытание образцов с обнаженными участками сплава, которые могли появиться в результате стирания оловянного покрытия в отдельных местах, приводит к коррозии олова с образованием темной окраски; защита меди сомнительна, хотя разрушение меди редко интенсифицируется [142].

Полярность электродов в элементе Fe/Sn имеет особое практическое значение вследствие широкого использования лужения в производстве консервных банок. В растворах минеральных солей железо анодно по отношению к олову, и сталь, покрытая пористым слоем олова, будет корродировать в условиях наружной атмосферы. Она может подвергаться сквозному разрушению, если останется погруженной в раствор соли; перфорация является результатом наличия большого катода из олова и небольшого анода из железа. Однако, на внутренней стороне консервных банок, содержащих некоторые природные продукты, полярность обратна; большинство фруктовых кислот (например, лимонная) образуют комплексные анионы, содержащие олово, и во фруктовых соках потенциал олова сильно смещен в отрицательную сторону, подобно потенциалу меди в цианистом растворе. Таким образом, сталь, подвергнутая действию среды в узких порах покрытия, не подвергается интенсивному разрушению, а получает некоторую (неполную) защиту электрохимически в результате коррозии олова. Некоторая дополнительная защита сообщается стали растворенным оловом, действие которого объясняется Хором и Хавенхантом осаждением сероводорода, который иначе стимулировал бы разрушение стали на локальных анодах (сравните стр. 794).

Оловянное покрытие, таким образом, обеспечивает защиту стали от локального разрушения и перфорации. Наиболее серьезным результатом коррозии внутри банки является однако не перфорация, а образование водородных пузырей; выделяющийся водород является причиной повышения давления в банке и, хотя нет опасности для жизни, трудно отличить это явление от аналогичного, которое может быть результатом разложения продукта, содержащегося в банке. Пока покрытие в основном не нарушено, скорость коррозии и выделение водорода вообще низки, катодная поверхность сильно ограничена. Вследствие этого для многих продуктов, которые упаковываются в нелакированные банки и для некоторых продуктов, хранящихся в лакированных банках, время, требуемое для образования водорода в количестве, необходимом для получения пузыря, зависит, по-существу, от толщины оловянного покрытия. Однако, несколько большая открытая поверхность, чем поверхность исходных пор, может привести к резкому увеличению скорости коррозии. Природа стали определяет, как велико будет это увеличение. Ранние работы Мориса и Браяна указали на явно выраженные различия в свойствах стали; эти данные появились вслед за ценными исследованиями Хора и др. Статистический анализ результатов испытания большого числа непокрытых сталей в цитратном буферном растворе показал, что низкая скорость коррозии была связана с высоким содержанием меди и низким содержанием серы или фосфора; корреляция в содержании серы и фосфора не позволяет сделать ясного различия, но рассмотрение возможного меха-

низма, по-видимому, приводит к рассмотрению серы, как элемента, ответственного за коррозию. Дальнейшие исследования в том же самом направлении, но с различными типами фруктов, упакованных в банки, показали, что увеличение содержания меди в стали и уменьшение содержания фосфора улучшают ее сопротивление по отношению к коррозии для некоторых консервированных фруктов. Для других же фруктов не было явного эффекта, и вообще содержание серы в стали оказалось несущественным. Другие работы, проведенные Хартвеллом, показали, что для некоторых сортов фруктов высокое содержание меди было вредно, но подтверждалось, что уменьшение содержания фосфора вообще полезно. Специально поставленные испытания и данные общей практики в значительной степени подтвердили, что увеличение содержания меди в стали может оказать благотворное или вредное влияние в зависимости от природы упакованного продукта, но, что увеличение содержания неметаллов почти всегда вредно, и что увеличение содержания тяжелых элементов (Ni, Cr, Mo, As) также должно рассматриваться с осторожностью. Так как невозможно выпускать луженую сталь специально для каждого продукта в отдельности, американская практика предписывает использовать специальные стали для продуктов, чаще всего склонных к образованию водородных пузырей. Типичная сталь содержит самое большое 0,015 % P, 0,05 % S, 0,01 % Si и 0,06 % Cu, и содержание тяжелых элементов в ней строго лимитировано. Сталь второго качества, приводящая к умеренному образованию продуктов коррозии, может иметь до 0,2 % Cu, до 0,02 % P и до 0,05 % S, но содержание тяжелых элементов не лимитировано. Третий тип стали, предназначенный для наиболее коррозионно-активных продуктов, подобен второму типу, но допускает более высокое содержание фосфора (0,07—0,11 %) (см. стр. 592, [144]). Имеет значение не только состав стали; подозревают, что различные металлургические факторы также играют роль. В частности, было показано, что вредные изменения могут иметь место в поверхностном слое стали при обжиге, который применяется между прокаткой и нанесением покрытия. При электроосаждении олова дается легкое травление перед покрытием, и незначительное время, которое дается для осветления поверхности недостаточно для того, чтобы исключить раннее образование водородных пузырей. Наличие поверхностного слоя, способствующего образованию пузырей, может быть легко определено по ненормально длинному индукционному периоду, наблюдающемуся при воздействии концентрированной HCl. Применяющиеся средства для улучшения атмосферы в печах заслуживают внимания.

Многие консервные банки покрываются изнутри лаком, сначала покрытие лаком использовалось для предотвращения обесцвечивания некоторых фруктов, вследствие изменения красящих веществ под действием олова или железа. Теперь покрытие лаком часто используется в дополнение к тонким покрытиям из олова и для предотвращения изменения запаха, являющегося причиной следов железа. Остаются, однако, некоторые продукты, для которых использование нелакированных банок необходимо для того, чтобы сохранить цвет и запах. Можно ожидать с первого взгляда, что покрытие лаком будет уменьшать коррозию, однако несколько лет назад было найдено, что лакирование может увеличить склонность к образованию водородных пузырей или перфорации. Вероятно, уменьшение коррозии олова и относительное уменьшение содержания солей в продуктах приводит к разрушению незащищенной стали, особенно на стыках, где велика вероятность разрушения как лакового, так и оловянного покрытия. Уже в 1935 г. Моррис сообщил, что при нанесении двух слоев быстро сохнущего лака он имел возможность заметно улучшить защитные свойства луженой стали. С тех пор сделаны значительные улучшения в лаках и в процессах лакирования и получены чрезвычайно благотворные результаты. Ниже приводится библиография работ, заслуживающих изучения [143].

Описание исследований и практического применения с момента появления электролитического лужения см. в работе [144].

Общий обзор, включая предполагаемое объяснение механизма коррозии, дан в статьях [145].

Выбор и применение лаков обсуждается в статьях [146].

**Свинцовые покрытия.** В тех случаях, когда свинец используется для защиты стальных емкостей против серной кислоты, не должно быть пористости и целесообразна автогенная приварка листов свинца к стали. Изготавливаются стальные части, покрытые свинцом, пригодные для изготовления травильных ванн. Для других целей могут быть приняты тонкие покрытия; как указано на стр. 581, поры в свинцовом покрытии на стали, подвергающейся действию промышленной атмосферы, оказываются закупоренными сульфатом свинца, хотя эти же покрытия на подземных трубопроводах, которые дают успешную защиту в течение нескольких лет, оказываются стимулятором коррозии, если появляются царапины (стр. 259). Свинец может наноситься методом распыления (следует принимать меры предосторожности, ввиду его ядовитого характера) или осаждаться из фторсиликатных ванн, в которые добавлен клей; пиродифосфатная ванна опробована в Индии [147].

Получение свинцовых покрытий на стали горячим погружением дает неудовлетворительные результаты, если только не присутствует связывающий агент; железо может быть погружено в раствор хлорида сурьмы для осаждения сурьмы и затем в расплав свинца. Однако, лучше, если используется горячее погружение в расплав, содержащий, кроме свинца, олово, которое обладает лучшей адгезионной способностью, чем нелегированный свинец. В одном из процессов покрытие получается погружением стальных полос в свинец, содержащий 15—30% олова. Этот процесс используется для покрытия кровельного железа; в промышленных районах, где имеется серная кислота в воздухе, это покрытие, вероятно, лучше противостоит коррозии, чем оцинкованное железо.

Листы из этого сплава используются также для упаковки сухих товаров при морских перевозках, перевозке нефти и иногда красок. Свинцовые покрытия, полученные горячим погружением, используются для защиты стальных деталей огнетушителей и для медных частей в баках для кипячения беля. Они также используются в трубах газовых приборов, где добавки свинца благоприятны против действия  $\text{SO}_2$ .

**Кадмиевые покрытия.** Преимущество кадмия, как покрытия, связано с тем, что этот металл сам по себе является устойчивым при некоторых обстоятельствах, вследствие образования защитной пленки<sup>1</sup>, но кадмию не свойственно быть благородным, так что не будет наблюдаться ускорения коррозии основного металла, если в покрытии появятся трещины. Действительно, имеется обычная катодная защита стали (стр. 586). Важное применение кадмий находит для предотвращения нежелательной электрохимической коррозии, возникающей при контактировании разнородных в электрохимическом отношении металлов, особенно высокопрочных стальных деталей, которые в авиационной технике неизбежно находятся в контакте с легкими металлами; некоторые авторитеты считают, что кадмий предотвращает фреттинг-коррозию (стр. 684) и коррозионную усталость, которая сопутствует фреттинг-коррозии. Эмпирические соображения выдвигают доказательства в пользу применения кадмия, но имеются различные мнения, и весь вопрос

<sup>1</sup> В растворе, содержащем небольшие количества хлорида, умеренная растворимость основного хлорида кадмия может помочь в предотвращении коррозии. Если анодный продукт ( $\text{CdCl}_2$ ) и эквивалентное количество катодного продукта ( $2\text{NaOH}$ ) взаимодействуют с образованием  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , то концентрация хлорида в растворе не изменится. Если образуется основной хлорид, то будет наблюдаться постепенное замещение коррозионно-активного  $\text{Cl}^-$  ингибирующим  $\text{OH}^-$  в растворе непосредственно вблизи поверхности металла.

осложняется опасностью водородной хрупкости (стр. 378—380). Кадмий может осаждаться распылением или погружением в расплавленный металл, но в основном электроосаждением из цианистой ванны с соответствующими добавками. Подробнее см. в статьях [148].

Кадмиевое покрытие, в основном, используется в электротехнических приборах, где он легко поддается пайке, что обеспечивает преимущества перед цинком. Высказываются различные точки зрения по поводу относительной коррозионной устойчивости цинка и кадмия при их использовании. Оба металла корродируют в парах кислот, образующихся в результате старения некоторых типов изоляционных лент и выделяющихся из древесины, а также в парах (не всегда кислот), выделяющихся из некоторых синтетических смол. Вероятно, различия в поведении двух металлов обусловлены различным влиянием на них таких паров. Хроматная обработка покрытий, которая вообще улучшает коррозионную устойчивость, не предотвращает воздействия вредных паров изоляционных материалов при повышенных температурах. Дальнейшие данные приводятся в статьях [149]. Преимущества хроматной обработки описаны в статьях [150]. Использование кадмиевых покрытий в конденсаторах чревато опасностью короткого замыкания вследствие роста «металлических игл»<sup>1</sup>.

**Цинковые покрытия.** Цинк может наноситься пятью путями: 1) электроосаждением из сульфатной ванны, содержащей добавки, но лучше использовать цианистую ванну, содержащую избыток щелочи, так как последняя обладает лучшей рассеивающей способностью; часто добавляются блескообразующие вещества — иногда метилэтилкетон или производные терпена и часто сульфат алюминия.

Таким образом, получается блестящий осадок, как и кадмиевое покрытие; для защиты от коррозии требуется более толстое покрытие, но не обязательно увеличивать время осаждения, так как допускается высокая плотность тока. Подробности о составе ванн даны в статьях [153]. В то время как применение электроосаждения для деталей с вогнутой поверхностью иногда ставится под сомнение в связи с недостаточной защитой впадин (мест, на которых при горячем методе часто получают самые толстые покрытия), электроосаждение оказывается пригодным для покрытия проволоки, оно дает равномерное покрытие по толщине, регулируемой в широких пределах. В процессе Тентона электролитом является кислый раствор сульфата цинка, получаемый непосредственно из руды при соответствующей очистке. Раствор пропускается через длинный узкий желоб, вдоль которого непрерывно протягивается проволока, ток протекает между проволокой, служащей катодом, и свинцовыми анодами, содержащими 1% серебра. Контакты, подводющие ток к проволоке, сделаны из меди и защищены резиной за исключением наконечника. После того как проволока погрузилась, она долгое время покрывается осадком цинка, промывается, сушится и полируется вращающимися лезвиями с вольфрамовыми наконечниками. Эти и другие процессы описаны в статьях [154].

2) Горячим погружением — используется главным образом для плоских, а также для полых изделий. Температура расплава цинка обычно поддерживается термостатически в пределах 430—460°, в соответствии с требованиями, с флюсованием, как описано на стр. 570. С целью устранения хрупкого осадка сплава несколько лет назад была сделана попытка уменьшить время погружения пропускаям стали через небольшой слой цинка, плавающий поверх толстого слоя свинца. Этот метод дает только тонкое цинковое покрытие и качество его неудовлетворительно. Обратное расположение (небольшой

<sup>1</sup> Металлические иглы не являются в действительности видом коррозии, но имеется некоторая литература по их образованию на различных металлах и вероятно она может быть полезна [151]. См. также стр. 460 этой книги. Общий обзор по этому вопросу дан в статьях [152].

слой свинца под толстым слоем цинка) считается, однако, более приемлемым в практике, поскольку оно способствует удалению окалина. Подробности технического производства см. в статьях [155].

Хорошим методом устранения хрупкости является регулярное добавление алюминия к цинку, которое, будучи осуществлено в определенное время и при определенной температуре, предотвращает образование слоя сплава. Невозможно иметь слой флюса, плавающего на поверхности цинка, когда присутствует алюминий. Поэтому в непрерывном процессе получения тонкого гальванического покрытия большой гибкости, сталь очищается в печах с восстановительной атмосферой и пропускается непосредственно через расплав цинка, содержащий алюминий.

Считается, что наилучшая гибкость осадка достигнута тогда, когда осадок противостоит двухкратному изгибу (без нарушения покрытия). С учетом использования покрытий считают, что стоимость цинкового покрытия меньше однослойного лакокрасочного покрытия. В процессе Sendzimir, используемом для покрытия полос в Америке, сталь окисляется нагреванием (для удаления остатков смазки), затем восстанавливается в контролируемой атмосфере (которая также и отжигает сталь) и наконец погружается в расплавленный цинк, который быстро соединяется с губчатым осадком, оставшимся после восстановления. Хрупкие слои сплава устраняются добавлением алюминия к цинковой ванне [156].

Метод горячего погружения часто использовался для получения цинковых осадков на рифленных кровельных листах. Крыши, сделанные из оцинкованного железа, должны быть окрашены после сборки (стр. 536); краски на основе пльумбата кальция получили наилучший отзыв в некоторых кругах. Оцинкованное горячим способом железо также использовалось для цистерн и танков для снабжения горячей и холодной водой, будучи пригодным для жестких вод, но в общем непригодным для мягких вод (стр. 583). Полезное обсуждение коррозионного поведения оцинкованных танков для хранения дано в работе [157]; см. так же литературу [158].

Важность получения адекватной толщины осадка уже подчеркивалась. Хотя процессы электроосаждения, которые дают осадки равномерной толщины, часто предпочитают для обработки проволоки, однако, метод горячего цинкования все еще используется, а хрупкий слой может быть устранен, если проволока после свинцовой ванны пропускается через щелочный флюс, содержащий цианид. Поверхность, таким образом, становится слегка насыщенной углеродом, а науглероженный слой, покрываясь цинком, дает слой сплава темного цвета. Такая проволока может быть обернута вокруг оправки, имеющей диаметр, равный диаметру проволоки, при этом не будет наблюдаться ни растрескивания, ни отслаивания покрытия.

3) Процессом распыления; он описан на стр. 550. Этот процесс дает прекрасные результаты на кораблях, пилонх и других сооружениях. После процесса напыления следует обычно окрашивание. Необходимо выбрать грунт, который сочетается с цинком. Им часто является краска на основе масла, пигментированная хроматом цинка или окисью железа; связующее вещество может содержать льняное и тунговое масла наряду с синтетическими смолами. По грунту обычно дают одно или более внешних слоев покрытия.

4) Окрашиванием краской, обогащенной цинком. Этот процесс, описанный на стр. 563, явно хуже, чем процесс нанесения покрытий распылением; покрытия получаются механически непрочными и высказывалось предположение о плохой адгезии в некоторых средах. Тем не менее, если рассматривать это как первое покрытие, которое затем дополнительно окрашивается, то оно дает наиболее удовлетворительные результаты, а также пригодно для устранения нарушений в цинковых покрытиях, нанесенных другими методами. Что касается утверждений, что этот метод можно применять по ржавчине, следует напомнить, что свойства всех красок, нанесенных



на ржавчину, изменяются в зависимости от условий погоды, как показано в работе Мэйна (стр. 446). Вероятно, следы ржавчины под протекторной цинковой краской не вредят, при условии, что соли  $\text{Fe}^{2+}$  отсутствуют; но идея, что подобные краски могут быть нанесены при всех обстоятельствах на толстый слой ржавчины, порочна. Применение протекторной цинковой краски является необходимым дополнением к антикоррозионным материалам, и жаль, если чрезмерные восхваления мешали оценке ее истинных достоинств. Относительная оценка цинк-обогащенных (протекторных) красок и сурика, основанная на опытах железнодорожной компании ФРГ, обсуждаются в работах [159].

5) Шеррардизацией — этот метод широко используется для небольших деталей таких, как крючки, болты, шпингалеты для окон. Они погружаются в порошкообразную смесь  $\text{Zn}$  и  $\text{ZnO}$  и нагреваются в течение нескольких часов при 370—450° С. Для пружин температура должна быть ниже, причем обработка будет соответственно продолжительнее. В процессе нагревания на поверхности деталей образуется слой сплава. Это указывает на то, что железо диффундирует в цинк, а не наоборот. Наличие окисла в смеси предохраняет от коалесценции (сращивания) частичек цинка даже при температуре выше точки плавления цинка. При выдерживании таких деталей в коррозионной атмосфере железо в слое сплава становится желтым или коричневым, что может быть принято за начавшийся процесс ржавления стальной основы. Помимо этого изменения, которое безвредно, но уродует внешний вид, процесс дает хорошую защиту против многих видов атмосфер. Подробнее см. [160]. Сравнительные испытания автором стали, оцинкованной различными методами (разбрызгиванием, шеррардизацией, горячим погружением и электроосаждением) с периодическим обрызгиванием либо 0,5 н  $\text{NaCl}$ , либо 0,01 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , показали, что изменение веса было наименьшим на шеррардизированных образцах. Это явилось хорошим доказательством в пользу того, что защитный слой также создается и на шеррардизированной поверхности, так как изменение веса после вторичной серии обрызгиваний было много меньше, чем при первой.

Имеются некоторые доказательства образования защитных пленок из продуктов коррозии на цинковых покрытиях, полученных другими методами, по крайней мере, когда периодическое обрызгивание перемежается с периодами высыхания. Еще многим работам надлежало бы подтвердить это, но читатель может изучить эти ранние опыты и сделать свои заключения [161].

**Белое ржавление.** Одним из затруднений, возникающих при экспорте оцинкованных деталей, в частности, колючей проволоки, является «белое ржавление», которое появляется во время хранения или при перевозке на кораблях в условиях загрязненной атмосферы, особенно, если присутствуют хлориды или пары кислоты. Сомнительно, может ли эта проблема полностью быть разрешена для изделий из проволоки, хотя Джилберт и Надден сообщают о прекрасных результатах, полученных после хроматной обработки. В случае оцинкованных листов большой американский концерн почти освободился от хлопот, по крайней мере, для товаров, транспортируемых в герметичных ящиках или вагонетках, применив процесс, при котором детали обрабатываются с поверхности бихроматом натрия и жидким стеклом. Последний служит, в основном, для содержания ингибитора в нужном состоянии, но также принимает участие в реакции образования пленки, полностью сцепленной с поверхностью, хотя она и невидима [162]. См. кроме того литературу [163]. Хроматная пассивация обычно является необходимой для цинковых покрытий, эксплуатируемых в тропиках. Это явление обсуждалось на стр. 536. См. также литературу [164].

**Алюминиевые покрытия.** Различные методы применения алюминия уже были упомянуты. Самым распространенным методом является распыление

металла (стр. 550), но обработка стали алюминием методом горячего погружения в настоящее время получает большое распространение (стр. 571), в то время как процесс плакировки сплавов Al—Cu чистым алюминием оказался ценным методом защиты легких сплавов. Покрытие сплавом производится нагреванием стальных деталей в порошкообразной смеси (стр. 549). Электроосаждение из водных растворов невозможно, но некоторые интересные открытия сделаны в области электроосаждения из органических ванн (стр. 561). В случае, когда алюминиевое покрытие обеспечивает защиту в широких трещинах, оно, вероятно, имеет более длительное время жизни, чем подобное цинковое покрытие (стр. 583), но имеют место случаи, когда алюминий вообще не обеспечивает защиты в трещинах. Длительность жизни напыленных алюминиевых покрытий на стали даже в плохих атмосферах поразительна, как показали натурные испытания Бриттона, проведенные с алюминием различного типа и толщины в различных атмосферах. Эти испытания показали, что выгодно применять покрытия из напыленного алюминия, наполненного маслом. В Лондоне неокрашенные покрытия начинали разрушаться после 7-летней выдержки в наружных условиях, хотя еще не было ржавчины. Однако, такие покрытия, подвергнутые простому окрашиванию, не разрушались и вероятно выдерживали бы значительно более длинный период. Напротив, краски лучше сохраняют свой цвет, когда они наносятся на покрытие из напыленного алюминия; даже в воздухе, свободном от сажи, краска, нанесенная непосредственно на железо, становится темной вследствие образования соединений железа, диффундирующих наружу и выделяющихся на поверхности. Это не имеет места, если краска нанесена на сталь, покрытую алюминием или на нержавеющую сталь [165]. Часто жалуются, что некоторые современные краски дают плохие результаты на поверхности, покрытой напыленным алюминием и что такая поверхность лучше сохраняется неокрашенной, за исключением тех случаев, когда наносится трехслойное покрытие. Возможно, что связующее вещество некоторых быстро сохнувших красок может разрушить алюминий; вполне вероятным является и то, что некоторые краски дают слишком тонкое покрытие, недостаточное для полного покрытия выступов поверхности.

Автор полагает, однако, что любой, кто желает использовать простой слой краски для улучшения срока службы напыленного покрытия из алюминия или цинка, не встретит затруднений в приобретении необходимой краски <sup>1</sup>.

Поведение покрытий из напыленного алюминия для водородных баллонов, использовавшихся для аэростатов заграждения во время второй мировой войны во всех частях света, было проверкой таких покрытий в самых жестких условиях, и как показали обобщения автора настоящей книги, это испытание было выдержано [166]. Об использовании напыленного алюминия на траулерах см. литературу [167]. Джилберт сравнил цинковые и алюминиевые покрытия с точки зрения защиты против атмосферной коррозии. Он установил, что слой цинка в  $\sim 0,06 \text{ г/см}^2$  (т. е. 3,3 мм) будет сохраняться 7—10 лет в условиях промышленной атмосферы, в то время как алюминиевое покрытие той же толщины, весящее только  $\sim 0,02 \text{ г/см}^2$  будет сохраняться более чем 10 лет. Джилберт считает, что покрытия, получаемые с применением порошка, являются такими же хорошими, как покрытия, полученные в проволочных пистолетах, если выбран правильный состав. В сельских атмосферах 3-мм покрытие любого металла будет вероятно существовать 30—40 лет. Для морских условий Джилберт считает, что цинковое

<sup>1</sup> В случае, если читатель пожелает узнать, что использовалось Бриттоном, то может быть приведен состав. Краска Бриттона содержала 14 г красной окиси железа в 12 мл кипящего льняного масла, 3 мл скипидара и 1,5 мл жидкого сиккатива. Эта краска, конечно, старого образца и не быстро сохнущая, но если только она наносится одним слоем, то скорость высыхания перестает иметь значение.

покрытие будет существовать дольше, чем алюминиевое, которое будет недостаточно защитным уже через 15—20 лет.

Свинцовые покрытия дают хорошие результаты в условиях больших осадков, но для длительной службы толщина должна соответствовать  $\sim 0,09 \text{ г/см}^2$  (3 мм) [168].

**Никелевые и хромовые покрытия.** Метод получения блестящей поверхности на моторах и вращающихся частях, фурнитуре и т. п., основанный на относительно толстом покрытии никелем, за которым следует нанесение более тонкого покрытия хрома для предотвращения тускнения никеля, упомянут выше; состав хромовой ванны обсуждался на стр. 557. Современные улучшения обсуждаются Силманом, который указывает, что хромовые покрытия обычно растрескиваются и часто мало что добавляют к защите основного металла. Покрытия, полученные при высоких температурах и низких плотностях тока, становятся высоко защитными, но перестают быть блестящими. Компромиссное решение наблюдается при  $60^\circ \text{C}$  и  $\sim 0,43 \text{ а/см}^2$ , которые дают блеск и хорошую защиту с некоторым ущербом в рассеивающей способности [169]. Ванны для электроосаждения претерпели много изменений. В первое время часто использовался раствор аммонийсульфата никеля, который давал прекрасные осадки, но процесс электроосаждения длится при этом очень долго. Любая попытка использовать высокие плотности тока приводит к риску запассивировать аноды. Добавление хлоридов предотвращает пассивацию, а контроль рН добавлением борной кислоты позволил получить прекрасную «быструю» ванну Уотта. Эта ванна теперь является классической. Впервые о ней было сообщено в 1916 г. Позднее вводились другие составляющие, такие как, фторид и сульфат натрия, но даже в 1934 г. Кук и Эванс, обсуждая методы получения покрытий для автомобильной и велосипедной промышленности, еще рекомендовали ванну типа Уотта <sup>1</sup>. Современные ванны содержат блескообразующие добавки и им подобные. Очень важно исключить примеси; нитраты, соединения мышьяка и некоторые органические коллоиды вредны; последние могут быть разрушены с помощью перманганата, избыток которого, в свою очередь, разрушается добавлением перекиси водорода. Статьи, в которых обсуждается влияние состава ванн на качество осадка, следующие [170]; данные о необходимых химических расчетах можно найти в литературе [171].

Осаждение никеля, хрома или других металлов на алюминии и его сплавах встречает значительные трудности вследствие наличия окисной пленки на алюминии. На преодоление этих трудностей направлены различные методы, причем наиболее популярный основан на погружении алюминиевых деталей в раствор цинката натрия, который дает осадок цинка простым замещением, после чего может иметь место электроосаждение других металлов. Этот метод в своей простейшей форме оказался нереализуемым. Вогтом в Норвегии был разработан процесс, основанный на электроосаждении цинка, латуни, никеля и обычно меди; в некоторых видах процессов необходима горячая обработка, но в модифицированной форме (разработанной Эдвардсом и Свенсенom для британской ассоциации по исследованию цветных металлов) не требуется горячей обработки, по крайней мере, для некоторых сплавов алюминия. Деталь получает предварительную обработку в трихлорэтилене, затем катодную обработку в щелочи, за этим следует погружение в смесь серной и азотной кислот и затем дальнейшая катодная обработка; наконец, погружение в раствор цинката натрия, которое дает осадок цинка простым замещением, осадок сразу растворяется в 50%-ной  $\text{HNO}_3$ . Алюминий после этого оказывается свободным от обычной окисной пленки, и два очень

<sup>1</sup> Ванна содержала сульфат и хлорид никеля и борную кислоту, рН имел значение 5,5—5,7, ежедневно добавлялась серная кислота или основной карбонат никеля. Содержание никеля — 50 г/л, хлорида 7,5 г/л и борной кислоты 20 г/л.

коротких процесса электроосаждения в цинковой и латунной ваннах (20 и 10 сек. соответственно) дают поверхность, пригодную для обычного электроосаждения никеля, за которым следует электроосаждение хрома. Процесс сложен, но большинство операций короткие. Верник установил, что этот процесс оказался успешным в промышленности [172]. О возможном промышленном использовании процесса см. в литературе [173]. Интересно сослаться на новую статью Аткинсона, который описывает ванны, позволяющие непосредственное осаждение меди на алюминии без какой-либо предварительной цинкатной обработки. Впервые использованная ванна содержала оксалат меди, растворенный в оксалате аммония, но затем было найдено, что добавление борной кислоты, замещение части или всего оксалата аммония пиррофосфатом аммония улучшает результаты; рекомендуется добавление триэтиламина [174].

**Сравнительные свойства различных металлических покрытий в условиях наружной атмосферы.** Хадсон провел двенадцатилетние испытания на семи станциях во многих частях света на стальных образцах, покрытых семью металлами и сплавами, нанесенными шестью различными способами для получения трех толщин. Это дало ценные и наглядные результаты касательно относительных достоинств различных систем. Дополнительно к чисто металлическим системам включены системы, содержащие металлические покрытия с последующим окрашиванием. Здесь могут быть даны только суммарные результаты. Заслуживают внимания следующие оригинальные работы [175]. Сравнение различных металлов показывает, что в непромышленных атмосферах металлические покрытия, катодные по отношению к стали, разрушаются раньше, чем покрытия, анодные по отношению к стали.

Однако, в Шеффилде, где атмосфера сильно загрязнена, покрытия из свинца и сплава свинца с оловом, которые являются катодными по отношению к стали, оказались столь же устойчивыми, как и другие покрытия; быстро образуется пленка сульфата свинца, а появляющиеся пятна ржавчины в течение длительного периода остаются незначительными (характерно, что свинцовое покрытие, которое вблизи Шеффилда давало коррозию лишь на 1% площади через 4 года, в морском климате Халшота не защищало уже через 2,2 года и 50% поверхности).

Успех защиты анодными покрытиями зависит от толщины; так очень тонких покрытий из цинка и алюминия недостаточно для защиты в течение 5 лет, но толстые покрытия тех же металлов в некоторых случаях даже через 12 лет остаются в хорошем состоянии.

Кадмий оказался менее устойчивым в условиях Шеффилда, чем цинк или алюминий, в противоположность ранним данным, полученным в американских городах (испытания в солевой камере в лаборатории показали, что кадмий должен быть устойчивее, чем цинк).

Среди различных методов цементации является наиболее подходящей для получения тонких цинковых покрытий, но непригодна для случая алюминиевых покрытий. Может также быть рекомендовано и электроосаждение, так как оно дает возможность контролировать толщину покрытия; цинковые покрытия, одинаковые по весу, полученные из сульфатной и цианистой ванн дают почти одинаковую защиту.

Метод горячего погружения дает наилучшие результаты в случае цинка, но менее пригоден для других металлов, несмотря на то что оценка этого затруднительна.

Ценным методом для всех металлов и сплавов оказался метод распыления; в случае катодных металлов наблюдается больше пятен ржавчины, чем на покрытиях, полученных горячим погружением или электроосаждением; для одинаковых по весу покрытий из анодных металлов защита от коррозии примерно одинакова с защитой, достигаемой другими методами. В Шеф-

фильде оказалось возможным защищать плоские стальные поверхности против коррозии в течение 10 лет методом распыления алюминием ( $\sim 0,02 \text{ г/см}^2$ ), цинком ( $\sim 0,09 \text{ г/см}^2$ ) или свинцом ( $\sim 0,09 \text{ г/см}^2$ ); эти веса покрытий соответствовали 75, 125 и 75 мк. Выбор катодного или анодного металла покрытия по отношению к основному металлу (обычно стали) определяется внешними условиями. Анодное покрытие может само корродировать в некотором отношении и обычно непригодно, если от покрытия требуется блестящий вид или если продукты коррозии являются помехой для надежности действия механизмов или электрическому контакту, или если анодное покрытие может давать нежелательные примеси к некоторым продуктам, находящимся в контакте с металлом. В случае, когда используется катодное покрытие, оно должно быть достаточно толстым для того, чтобы уменьшить пористость до минимума; иногда по соображениям веса, как например, в авиационной промышленности, или из соображений размерности, как например, для резьбовых деталей толщина покрытий лимитируется, так что приходится использовать анодное покрытие. Часто форма и физические свойства покрываемого металла определяют выбор металла и метода покрытия. Также должны приниматься во внимание условия эксплуатации и склонность к механическому разрушению данного покрытия. Если конструкция защищается окрашиванием во время эксплуатации или если покрытие склонно к разрушениям, то предпочитается анодное покрытие. При выборе покрытия необходимо учитывать и условия эксплуатации изделий; результаты испытаний, проведенные во внешних условиях, не всегда позволяют предсказать поведение покрытий в герметических условиях, где гигроскопичность продуктов коррозии играет главную роль в поглощении паров, выделяемых неметаллическими материалами. Вообще, анодные покрытия более склонны подвергаться разрушению в этих специальных условиях, но следует напомнить, что коррозия в порах катодных покрытий может быть сильнее в присутствии конденсированной влаги, и что необходимость полного покрытия основного металла не менее важна, чем в условиях эксплуатации на открытом воздухе. Очевидно, что при выборе типа покрытий должны быть приняты во внимание многие факторы, и что единого правила не может быть; для получения хороших результатов необходимы разумно поставленные исследования.

### Прочие ссылки

Отдельные типы покрытий [176]; научные основы электроосаждения [177]; использование радиоизотопов [178]; осаждение платинированной платины на цирконии [179].

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Hall, L. Kenworthy, *Sheet Metal Ind.*, 1947, 24, 741; H. Bablik, «*Galvanizing*», 1950, 204—233 (Spon); H. Bablik, F. Götzl, R. Kukaczka, *Werkst. u. Korrosion*, 1951, 2, 163; H. Bablik, F. Götzl, *Metal finish. J.*, 1956, 2, 365; M. L. Hughes, D. P. Moses, *Metallurgia*, 1953, 48, 105.
2. S. E. Hadden, *J. Iron St. Inst.*, 1952, 171, 121; W. Rädcker, quoted by G. Schickorr, *Schweiz. Arch. angew. Chem.*, 1958, 24, 40.
3. Н. С. Горбунов, А. С. Аконджанян, *ЖПХ*, 1956, 29, 713, 717.
4. T. P. Hoar, E. A. G. Croom, *J. Iron St. Inst.*, 1951, 169, 101.
5. P. Galmiche, *C. R.* 1950, 230, 89; G. Becker, E. Hertel, C. Kaster, *Z. phys. Chem. (A)*, 1936, 177, 213; G. Becker, K. Daevs, F. Steinberg, *Stahl u. Eisen*, 1941, 61, 289; D. W. Rudorff, *Metal Ind. (Lond.)*, 1941, 59, 194; R. L. Samuel, N. A. Lockington, *Metal Treatm.*, 1951, 18, 354, 407, 440, 495, 543; 1952, 19, 27, 81; H. Kalpers, *Brennstoffe-Wärme-Kraft*, 1951, 3, 416; *Chem. and Ind. (Lond.)*, 1950, p. 448; 1951, p. 716.
6. J. J. Lander, L. H. Germer, *Metal Ind. (Lond.)*, 1947, 71, 487.
7. M. G. Charlton, G. L. Davis, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1957, 34, 28.
8. S. Tolansky, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1951—1952, 28, 155.
9. J. Riseman, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, 1957, 19, 503.
10. H. C. Gatos, H. H. Uhlig, *J. electrochem. Soc.*, 1952, 99, 250; H. H. Uhlig, T. L. O'Connor, *ibid.*, 1955, 102, 562; *J. phys. Chem.*, 1957, 61, 402.

11. W. E. Ballard, Priv. Comm., April, 29, 1958; Proc. phys. Soc., 1945, 157, 67; A. Matting, W. Raabe, Schweissen u. Schneiden, 1956, 8, 369.
12. W. E. Ballard, Chem. and Ind. (Lond.), 1955, p. 1606; Trans. Inst. Metall Finishing, 1953, 29, 174; F. A. Rivett, Chem. and Ind. (Lond.), 1955, p. 1612; H. F. Tremlett, W. A. Johnson, *ibid.*, 1955, p. 1616; F. R. Himsforth, *ibid.*, 1955, p. 1618; A. P. Shepard, R. J. McWaters, Corrosion, 1955, 11, 1157; W. B. Meyer, *ibid.*, 1949, 5, 282; W. E. Stanton, Corros. Tech., 1956, 3, 311; Zinc Development Association, Tech. Memo, No. 12; British Standard Specification, No. 2569 (1955); F. A. Champion, Electroplating, 1955, 8, 180, 189.
13. W. E. Ballard, Priv. Comm., April, 23, 1958.
14. G. H. Jenner, T. P. Hoar, Trans. Inst. Metal Finishing, 1956—1957, 34, 253; R. Pottberg, Metal finish. J., 1957, 3, 358; E. T. Clayton, U. S. Patent 2,640,002 (May, 26, 1953); E. T. Clayton, R. Pottberg, British Patents, 740,075, 740,104 (1955).
15. E. Warde, Chem. and Ind. (Lond.), 1956, p. 762.
16. P. J. Gegner, Corrosion, 1956, 12, 261t.
17. F. A. Champion, E. E. Spillet, Sheet Metal Ind., 1956, 33, 25.
18. P. Hersch, Priv. Comm., April, 30, 1957; A. J. Brookes, 10-th B. I. S. R. A. Chemists Conference, J. Iron St. Inst., 1957, 185, 497; W. A. Wesley, Bull. Inst. Metal Finishing, 6, 87.
19. H. Fischer, H. Matschke, P. Pawlek, Z. Electrochem., 1950, 54, 459, 477; 1951, 55, 92; T. Erdey-Grúz, Z. phys. Chem. (A), 1935, 172, 157; N. Thon, C. R., 1933, 197, 1312, 1606; A. Portevin, M. Cymboliste, Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 1211; Rev. Métallurg., 1933, 30, 323; G. Bianchi, Annali di Chimica, 1955, 45, 99; A. Glazunov, Z. phys. Chem., (A), 1933—1934, 167, 399; D. J. Macnoughtan, A. W. Hotherhall, G. E. Gardam, R. A. F. Hammond, Trans. Faraday Soc., 1928, 24, 387; 1933, 29, 729, 755; 1935, 31, 1168; J. Electrodep. tech. Soc., 1928—1929, 4, 31; 81; 1949—1950, 25, 203; D. N. Layton, *ibid.*, 1951—1952, 28, 239; W. Blum, H. S. Rawdon, Trans. Amer. electrochem. Soc., 1923, 44, 397; V. Kohlschütter, Z. Electrochem., 1924, 30, 74; 1927, 33, 272, 290; V. Kohlschütter, F. Jakober, F. Uebersak, A. Torricelli, A. Good, 1932, 38, 213; H. Fischer, H. F. Helling, Trans. Inst. Metal Finishing, 1954, 31, 90; R. Weil, H. J. Read, Metal Finish. (N. Y.), 1956, 54, No. 1, p. 56.
20. H. Gerischer, Z. Electrochem., 1958, 62, 256.
21. G. Bianchi, La Chimica e l'industria, 1953, 35, 414; G. E. Gardam, J. Electrodep. tech. Soc., 1949—1950, 25, 77.
22. R. V. Jelinek, H. F. David, J. electrochem., Soc., 1957, 104, 279.
23. H. T. S. Britton, O. B. Westcott, J. Electrodep. tech. Soc., 1933, 8, Part 5, p. 1; W. H. Wade, L. F. Yntema, Trans. electrochem. Soc., 1938, 74, 46.
- 24a. S. Glesstone, J. Chem. Soc., 1929, p. 690, 694.
24. R. L. Smith, Chem. and Ind. (Lond.), 1956, p. 1284.
25. A. E. Davies, R. M. Angles, Trans. Inst. Metal Finishing, 1955—1956, 33, 277.
26. W. L. Pinner, E. M. Barker, Trans. electrochem. Soc., 1929, 55, 315; J. W. Cuthbertson, *ibid.*, 1931, 59, 401; W. Blum, P. W. C. Strausser, A. Brenner, Bur. Stand. J. Res., 1934, 13, 331; M. Cook, B. J. R. Evans, J. Electrodep. Tech. Soc., 1934, 9, 125, 132; N. A. Isgarischew, Korros. Metallsch., 1930, 6, 157; G. E. Gardam, J. Electrodep. tech. Soc., 1929, 4, 113; H. Silman, Trans. Inst. Metal Finishing, 1954—1955, 32, 43; H. Silman, Priv. Comm., April, 25; 1957.
27. E. Deltombe, N. de Zoubov, M. Pourbaix, Celebcor Rapport Technique, No. 41, 1956; E. S. Spencer-Timms, C. Williams, Rep. Progress, appl. Chem., 1955, 40, 162.
28. W. H. Tait, Priv. Comm., April 17, 1957; British patent appl. 25,552/54, Jan. 1955.
29. A. W. Hotherhall, W. N. Bradshaw, J. Electrodep. tech. Soc., 1937, 12, 113; 1939, 15, 31; Instructions for Electrodepositing Tin, Tin Reaserch Institute, 1956; R. M. Angles, K. W. Caulfield, R. Kerr, J. Soc. chem. Ind., 1946, 65, 430 t.
30. S. A. Watson, J. Edwards, Trans. Inst. Metal Finishing, 1956—1957, 34, 167.
31. E. G. Neal, L. L. Shreir, Trans. Faraday Soc., 1956, 52, 703, 708; L. L. Shreir, J. W. Smith, *ibid.*, 1954, 50, 393.
32. G. Grube, V. Reuss, Z. Electrochem., 1921, 27, 45, 49; J. A. Henricks, Trans. electrochem. Soc., 1942, 82, 113; W. R. Meyer, A. Philips, *ibid.*, 1938, 73, 377.
33. W. L. Pinner, G. Soderberg, E. M. Baker, *ibid.*, 1941, 80, 539, 546; S. Wernick, «Electrolytic Polishing and Bright Plating of Metals», (Redman).
34. T. P. Hoar, Trans. Inst. Metal Finishing, 1952—1953, 29, 302.
35. J. L. Dye, O. J. Klingenstein, J. electrochem. Soc., 1957, 104, 275.
36. C. C. Roth, H. Leidheiser, J. electrochem. Soc., 1953, 100, 553; D. J. Fishlock, Chem. and Ind. (Lond.), 1956, p. 977.
37. T. E. Such, Trans. Inst. Metal Finishing, 1954—1955, 32, 26.
38. C. A. Discher, F. C. Mathers, J. electrochem. Soc., 1955, 102, 387; A. M. Harper, A. Mohan, S. C. Britton, Trans. Inst. Metal Finishing, 1956—1957, 34, 273; International Tin Research Council, Ann. Rep., 1957, p. 19.
39. D. J. Evans, Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 1086.
40. G. W. Jernstedt, Metal Finish (N. Y.) 1947, 45, Feb., p. 68; W. Blum, Trans. Inst. Metal Finishing, 1953—1954, 30, 182, 192; W. Pfannhauser, La chimica e l'industria,

- 1953, 35, 639; A. Hickling, H. P. Rothbaum, Trans. Inst. Metal Finishing, 1956—1957, 34, 53.
41. J. H. Connor, A. Brenner, J. electrochem. Soc., 1956, 103, 657; R. J. Heritage, Trans. Inst. Metal Finishing, 1954—1955, 32, 61.
42. W. E. Reid, J. M. Bish, A. Brenner, J. electrochem., 1957, 104, 21; G. B. Wood, A. Brenner, p. 29; H. Connor, W. E. Reid, G. B. Wood, p. 38.
43. D. E. Weimer, J. Price, Trans. Inst. Metal Finishing, 1953—1954, 30, 95.
44. R. Piontelli, J. electrochem. Soc., 1940, 77, 267.
45. O. Erbacher, G. Jensen-Hellmann, A. Melin, Z. Metallk., 1949, 40, 249; R. Piontelli, Métaux et Corros., 1948, 23, 131.
46. M. Simnad, A. Spilners, L. Yang, Trans. Inst. Metal Finishing, 1954, 31, 82.
47. A. Brenner, C. E. Riddell, D. E. Couch, E. K. Williams, Bur. Stand. J. Res., 1946, 37, 31; 1947, 39, 385; 1950, 44, 109; A. McL. Atkin, Metal Finish. J., 1956, 2, 269; G. Gutzeit, E. T. Mapp, Corros. Tech. 1956, 3, 331; C. H. de Minjer, A. Brenner, Plating, 1957, 44, 1297; H. J. West, Metal Finish., (N. Y.), 1955, 53, July, p. 62; R. N. Rhodes, Trans. Inst. Met. Finish., 1959, 36, 82.
48. A. W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger, J. electrochem. Soc., 1957, 104, 104.
49. M. E. Straumanis, A. W. Schlechten, Y. P. Huang, Metall., 1956, 10, 901; 1958, 12, 501; M. E. Straumanis, A. W. Schlechten, Y. P. Huang, S. T. Shih, J. electrochem. Soc., 1956, 103, 395; 1957, 104, 17.
50. U. S. Patent, 1,826, 275, Oct. 6, 1931.
51. J. E. O. Mayne, U. R. Evans, Chem. and Ind. (Lond.), 1944, p. 109; J. O. E. Mayne, J. Soc. chem. Ind., 1947, 66, 93; A. Pass, J. Oil Col. Chem. Ass., 1952, 35, 241; A. Pass, J. Blowes, M. J. F. Meason, 1954, 37, 483.
52. C. E. Bird, Application, No. 1181/55.
53. C. E. Bird, Application, No. 1182/55.
54. Corros. Tech., 1956, 3, 285.
55. K. A. Pyefinch, J. Iron St. Inst., 1948, 158, 229; J. E. O. Mayne, R. S. Thornhill, *ibid*, 1948, 158, 219.
56. «Zinc Dust in Protection Coatings» 1956, p. 16, issued by Zinc Development Association.
57. J. E. O. Mayne, J. Iron St. Inst., 1950, 164, 289.
58. C. G. Munger, Industr. engng. Chem., 1957, 49, July, p. 59A.
59. C. L. Faust, J. electrochem. Soc., 1940, 78, 383; J. R. I. Hepburn, J. Electrodep. tech. Soc., 1943—1944, 19, 1.
60. R. Piontelli, Metallurg. ital., 1948, 40, 3; 1955, 47, 204.
61. N. Stuart, Plastics, 1956, 21, 308.
62. S. G. Clarke, W. N. Bradshaw, E. E. Longhurst, J. Electrodep. tech. Soc., 1943—1944, 19, 63; Metal Ind. (Lond.), 1944, 64, 393.
63. S. K. Ray, Bull. cent. electrochem. Res. Inst. Karaikudi, 1951, 1, No. 1, p. 11.
64. S. Baier, D. J. Macnaughtan, J. Electrodep. tech. Soc., 1935—1936, 11, 1.
65. W. H. Safranek, C. L. Faust, Plating, 1954, 41, 1159.
66. Metal finish. J., 1955, 1, 16; Tin Alloys, p. 622.
67. A. L. Ferguson, N. W. Hovey, J. electrochem. Soc., 1951, 98, 146.
68. C. L. Faust, G. H. Montillon, *ibid*, 1934, 65, 361; 1935, 67, 281; 1938, 73, 417.
69. D. C. Gernes, G. H. Montillon, *ibid*, 1942, 81, 231.
70. S. Jepson, S. Meecham, F. W. Salt, Trans. Inst. Metal Finishing, 1954—1955, 32, 160.
71. N. Parkinson, J. Electrodep. tech. Soc., 1950—1951, 27, 129; S. C. Britton, R. M. Angles, *ibid*, 1950—1951, 27, 293; 1952—1953, 29, 26; Tin and Uses, Oct. 1955, No. 33, p. 10; A. E. Davies, Trans. Inst. Metal Finishing, 1954, 31, 401; E. S. Hedges, J. W. Cuthbertson, Chem. and Ind. (Lond.), 1952, p. 1250; F. A. Lowenheim, W. W. Sellers, F. X. Carlin, J. electrochem. Soc., 1958, 105, 338.
72. J. W. Cuthbertson, J. Electrodep. tech. Soc., 1950—1951, 27, 13; Tin and Uses, 1949, p. 5; 1951, p. 3; S. C. Britton, R. M. Angles, Metallurgia, 1951, 44, 185; S. C. Britton, R. W. de Vere Stacpoole, *ibid*, 1955, 52, 64.
73. A. E. Davies, Trans. Inst. Metal Finishing, 1955—1956, 33, 74, 85.
74. R. M. Angles, F. V. Jones, J. W. Price, J. W. Cuthbertson, J. Electrodep. tech. Soc., 1946, 21, 19.
75. J. W. Cuthbertson, J. Electrodep. tech. Soc., 1950, 25, 81.
76. L. E. Vaaler, M. L. Holt, Trans. electrochem. Soc., 1946, 90, 43; W. E. Clark, M. L. Holt, *ibid*, 1948, 94, 244; M. H. Lietzke, M. L. Holt, *ibid*, 1948, 94, 252.
77. T. P. Hoar, I. A. Bucklow, Chem. and Ind. (Lond.), 1955, p. 1061; Trans. Inst. Metal Finishing, 1954—1955, 32, 186.
78. S. Wernick, J. Electrodep. tech. Soc., 1934—1935, 10, 164; P. D. Liddiard, Chem. and Ind. (Lond.), 1941, pp. 684, 686, 713.
79. R. B. Turnbull, Chem. and Ind. (Lond.), 1957, p. 446.
80. E. E. Halls, Metal Treatm., 1940, 6, 131; C. B. F. Young, Iron Age Oct. 21, 1937, p. 40; W. Burden, Met. Cleaning Finishing, 1935, 7, 504, 509; M. Cook, B. J. Evans,

- J. Electrodep. tech. Soc., 1933—1934, 9, 125; H. Silman, *ibid*, 1942—1943, 18, 21; 1943—1944, 19, 131, 136.
81. «Discussion on Metal Degreasing», *Metal Ind. (Lond.)*, 1957, 90, 189, 212, 229, 251.
82. L. I. Kadaner, A. Kh. Masch, *Zhur. fiz. Khim.*, 1956, 30, 1983.
83. D. P. Moses, G. G. Popham, M. L. Hughes, *Metallurgia*, 1952, 45, 70; 1953, 48, 105; M. L. Hughes, R. Humphreys, *Sheet Metal Ind.*, 1953, 30, 955; *Metal finish. J.*, 1957, 3, 273.
84. L. W. Haase, *Metallwirtschaft*, 1935, 14, 32; E. J. Daniels, *J. Inst. Met.*, 1936, 58, 199; W. D. Jones, *ibid*, 1936, 58, 193.
85. W. E. Hoare, «Hot Tinnings» (Tin Research Institute).
86. S. Wernick, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1950—1951, 27, 77.
87. P. W. C. Strausser, A. Brenner, W. Blum, *Bur. Stand. J. Res.*, 1934, 13, 519.
88. D. J. Macnaughtan, S. G. Clarke, J. C. Prytherch, *J. Iron St. Inst.*, 1932, 125, 160; A. W. Hotherhall, R. A. F. Hammond, *Trans. electrochem. Soc.*, 1938, 73, 449.
89. S. C. Shome, U. R. Evans, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1950—1951, 27, 65.
90. S. C. Shome, U. R. Evans, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1950—1951, 27, 69.
91. D. Eurof Davies, D. D. Jones, unpublished work.
92. N. Thon, L. Yang, S. Yang, *Plating*, 1953, 40, 1011, 1135; N. Thon, D. Dean *ibid*, 1954, 41, 503; F. Ogburn, A. Benderly, *ibid*, 1954, 41, 61; D. T. Ewing, J. M. Tobin, *J. electrochem. Soc.*, 1956, 103, 545.
93. S. C. Shome, U. R. Evans, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1950—1951, 27, 59.
94. S. C. Britton, M. Clarke, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1958—1959, 36, 58; S. C. Britton, *Priv. Comm.*, July, 8, 1958.
95. S. C. Shome, U. R. Evans, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1950, 26, 137; 1950—1951, 27, 45, 65; A. T. Steer, *ibid*, 1949—1950, 25, 125; N. Thon, L. Yang, D. Keleman, *Plating*, 1950, 37, 280, 631; 1951, 38, 1055.
96. R. B. Mears, E. D. Ward, *J. Soc. chem. Ind.*, 1934, 53, 382T; U. R. Evans, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1956—1957, 34, 139.
97. *Plating*, 1957, 44, 763; S. C. Britton, D. G. Michael, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1952—1953, 29, 40; *Sheet Metal Ind.*, 1955, 32, 576; J. Edwards, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1958, 35, 55; J. H. Hooper, *ibid*, 1958, 35, 79.
98. J. C. Hudson, *Corros. Tech.*, 1947, 4, 349, 353.
99. U. R. Evans, *J. Inst. Met.*, 1928, 40, 99, 118; D. J. Swaine, *Chem. and Ind. (Lond.)*, 1951, p. 764; 1953, p. 799; W. V. Bartlett, *ibid*, 1957, p. 1404; P. T. Gilbert, *J. appl. Chem.*, 1953, 3, 174.
100. W. A. Wesley, B. B. Knapp, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1954, 31, 267; W. J. Pierce, W. L. Pinner, *Plating*, 1954, 41, 1034; N. Thon, L. Yang, D. Keleman, *ibid*, 1950, 37, 631; H. Brown, M. Wemberg, R. J. Clauss, *ibid*, 1958, 45, 144.
101. A. W. Hotherhall, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1931—1932, 7, 115; *Trans. electrochem. Soc.*, 1933, 64, 69.
102. E. Zminhorski, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1947—1948, 23, 203, 207.
103. E. T. Richards, *Metal Ind. (Lond.)*, 1953, 83, 166.
104. R. A. F. Hammond, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1953—1954, 30, 140.
105. T. P. Hoar, D. J. Arrowsmith, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1956—1957, 34, 354; *Metal finish. J.*, 1958, 4, 166.
106. A. W. Hotherhall, *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys (Institute of Metals)*, 1947—1948, p. 107; R. Piontelli, G. F. Patuzzi, *Metallurg. ital.*, 1942, 34, 245; V. J. Marchese, *J. electrochem. Soc.*, 1952, 99, 39; M. B. Diggins, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1954, 31, 243; R. C. Barrett, *Plating*, 1954, 41, 1027.
107. J. B. Kushner, *Metal Finishing N. Y.*, 1956, 54, No. 4, pp. 48, 57.
108. P. M. Walker, N. E. Bentley, L. E. Hall, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1954—1955, 32, 349, 362.
109. A. W. Hotherhall, *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 1242; *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1934—1935, 10, 143; 1936—1937, 12, 181; G. I. Finch, C. H. Sim, A. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, 32, 852, 855; 1937, 33, 564; G. I. Finch, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1936—1937, 12, 184; D. J. Macnaughtan, p. 182; C. H. Desh, p. 184; A. Goswami, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, 821.
110. J. A. James, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51, 833; H. Sadek, M. Halfawy, S. G. Abdou, *J. electrochem. Soc.*, 1955, 102, 226.
111. U. R. Evans, *J. Inst. Met.*, 1928, 40, 99.
112. J. C. Hudson, T. A. Banfield, *J. Iron St. Inst.*, 1946, 154, 229P, 244P.
113. S. C. Britton, *J. Oil Col. Chem. Ass.*, 1950, 33, 125.
114. S. C. Britton, *J. Soc. chem. Ind.*, 1936, 55, 19T.
115. R. T. Gilbert, *J. electrochem. Soc.*, 1952, 99, 16.
116. U. R. Evans, *J. Inst. Met.*, 1928, 40, 99, 113.
117. U. R. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 111, 115, 121.
118. C. E. Bird, U. R. Evans, *Corr. Tech.*, 1956, 3, 279.



119. S. C. Britton, U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind., 1932, 51, 211T, 217T; 1936, 55, 337T, 340T; 1939, 58, 90; U. R. Evans, Chem. and Ind. (Lond.), 1956, p. 195.
120. W. F. Higgins, Chem. and Ind. (Lond.), 1956, p. 77, 382; U. R. Evans, p. 195; G. Tolley, p. 464; G. W. Walkiden, p. 528; J. E. O. Mayne, D. van Rooyen, 1957, p. 718; G. Tolley, p. 1045.
121. Н. П. Федотьев, Н. М. Остроумова, П. М. Вячеславов; *Мет. Abs.*, 1954—1955, 22, 455.
122. E. A. Parker, *Plating*, 1955, 42, 882; A. H. Stuart, *Electroplating*, 1948, 1, 88; A. M. Weisberg, *Mater. and Meth.*, 1953, 37, No. 3, p. 85; F. H. Reid, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1956, 33, 105; J. Fischer, F. Leonhard, *Metall*, 1956, 10, 608; *Platinum Metals Review*, 1957, 1, No. 1, p. 14.
123. L. B. Hunt, *Metal Ind. (lond.)*, 1947, 71, 339, 341.
124. E. C. Davies, A. R. Powell, *J. electrodep. tech. Soc.*, 1937, 13, paper 26; R. H. Atkinson, paper 25; *Trans. Inst. Met. Finishing*, 1958, 36, 7.
125. R. H. Atkinson, A. R. Raper, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1932—1933, 8, part 10; 1934, 9, 77.
126. *Platinum Metals Review*, 1957, 1, No. 1.
127. E. J. Dobbs, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1935—1936, 11, 104; G. B. Hogaboom, *ibid.*, 1927—1928, 3, 73; S. Glasston, E. B. Saniger, *Trans. Faraday Soc.*, 1929, 25, 590; N. E. Promisel, D. Wood, *Trans. electrochem.*, 1941, 89, 459.
128. H. Gochel, *Z. Electrochem.*, 1934, 40, 302; L. I. Gilbertson, F. C. Mathers, *Trans. electrochem. Soc.*, 1941, 79, 439; D. K. Alpern, S. Toporek, *ibid.*, 1938, 74, 321; C. W. Fleetwood, L. F. Yntema, *Industr. engng. Chem.*, 1935, 27, 340.
129. Е. А. Укше, А. И. Левин, *ЖПХ*, 1955, 28, 388.
130. H. Bröking, *Metallüberfläche*, 1947, 1, 101.
131. W. E. Hoare, «Hot Tinning», publ. by Tin Research Institute.
132. S. S. Carlisle, *Sheet Metal Ind.*, 1937, 34, 405, 415.
133. J. W. Cuthbertson, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1950—1951, 27, 13.
134. S. Baier, R. M. Angles, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1938—1939, 15, 4; A. W. Hottersall, W. N. Bradshaw, *ibid.*, 1936—1937, 12, 113; 1938—1939, 15, 31; A. W. Hottersall, S. G. Clarke, D. J. Macnaughtan, *ibid.*, 1933—1934, 9, 101; N. Parkinson, *ibid.*, 1950, 26, 169; R. Kerr, R. M. Angles, K. W. Caulfield, *J. Soc. chem. Ind.*, 1947, 66, 5, 7; M. M. Sternfels, F. A. Lowenheim, *Trans. electrochem. Soc.*, 1942, 82, 77; C. E. Glock, *ibid.*, 1943, 84, 249; F. A. Lowenheim, *Tin and Its Uses*, April, 1955; G. Hänsel, *Z. Electrochem.*, 1935, 41, 314; P. Fugassi, *J. electrochem. Soc.*, 1953, 100, 121C.
135. J. Vaid, T. L. Rama Char, *J. electrochem. Soc.*, 1957, 104, 282.
136. «Instructions for Electrodepositing Tin», issued by the Tin Research Institute.
137. C. J. Thwaites, *J. Iron St. Inst.*, 1956, 183, 244.
138. C. J. Thwaites, W. E. Hoare, *Tin and Its Uses*, Summer, 1957, No. 39.
139. P. R. Pine, *Trans. electrochem. Soc.*, 1941, 80, 631; K. W. Brighton, *ibid.*, 1943, 84, 227; C. E. Glock, *ibid.*, 1943, 84, 249; G. E. Stolz, W. G. Cook, *ibid.*, 84, 259.
140. *J. Iron St. Inst.*, 1948, 159, 297; C. Frenkel, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1945—1946, 21, 129; W. E. Hoare, *J. Inst. Prod. Eng.*, 1951, 30, 104.
141. W. E. Hoare, E. S. Hedges, *Tinplate*, (Arnold); W. E. Hoare, «*Tinplate Handbook*» (Tin Research Institute); W. E. Hoare, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1954, 31, 172; «*Tin and its Alloys*», edited by E. S. Hedges (Arnold).
142. S. C. Britton, D. G. Michael, *J. appl. Chem.*, 1957, 7, 349.
143. T. N. Morris, J. M. Bryan, *Trans. Faraday Soc.*, 1933, 29, 395; T. P. Hoar, D. Havenhand, *J. Iron St. Inst.*, 1936, 133, 239P; T. P. Hoar, T. N. Morris, W. B. Adam, *ibid.*, 1939, 140, 55P; 1941, 144, 133P; W. B. Adam, *Chem. and Ind. (lond.)*, 1938, p. 682; C. A. Edwards, D. L. Phillips, D. F. G. Thomas, *J. Iron St. Inst.*, 1938, 137, 223P; R. R. Hartwell, «*Surface Treatment of Metals*» (Amer. Soc. Metals) 1941, p. 69.
144. R. R. Hartwell, «*Advances in Food Research*» (Academic Press, N. Y.) 1951, vol. 111, p. 327; A. R. Willey, J. L. Krickl, R. R. Hartwell, *Corrosion*, 1956, 12, 433t; R. R. Hartwell, *Report of 3rd International Congress on Canned Foods*, Rome, 1956, p. 133; H. Liebmann, p. 111; E. L. Koehler, *Trans. electrochem. Soc.*, 1956, 103, 486; E. L. Koehler, C. M. Canonico, *Corrosion*, 1957, 13, 227t.
145. H. Cheftel, J. Monvoisin, *La Corrosion des Boites de Fer-blanc dans l'Industrie des Conserves*, Bulletin 12 of Etabl. J. J. Carnaud, 1954.
146. T. G. Green, M. Thomas, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1953—1954, 30, 112; W. E. Allsebrook, *Paint Manufacture*, 1954, p. 384; Saunders, *Tidsskr. Hermetikindustri.*, 1956, 42, 251.
147. J. Vaid, T. L. Rama Char, *J. electrochem. Soc.*, 1957, 104, 460.
148. H. Marston, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1934—1935, 10, 57; S. Wernick, *ibid.* 1928—1929, 4, 101; 1930—1931, 6, 129; *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 1237.
149. P. T. Gilbert, S. E. Hadden, *J. electrodep. tech. Soc.*, 1949—1950, 25, 41; G. Schikorr, *Metallüberfläche*, 1951, 5, A177.
150. R. H. Wolff, *Metal Finishing* (N. Y.), 1955, 53, No. 4, p. 48.

151. G. W. Sears, S. S. Brennon, R. V. Coleman, *Acta Met.*, 1953, **1**, 457; 1955, **3**, 361, 367; 1956, **4**, 268; 1957, **5**, 131.
152. S. M. Arnold, *Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, 1956, p. 26 (Bell Monograph 2635).
153. R. M. Burns, *Trans. electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 127; J. L. Bray, F. R. Morrall, *ibid.*, 1940, **78**, 309; R. O. Hall, C. J. Wernland, *ibid.*, 1941, **80**, 407; R. Spears, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1937—1938, **14**, 127; J. S. Jones, P. M. Walker, *ibid.*, 1941—1942, **17**, 155; H. Fischer, H. Baermann, *Korros. Metallsch.*, 1938, **14**, 356.
154. E. H. Lyons, *Trans. electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 317; H. Roebuck, A. Brerley, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1945, 1946, **21**, 91; R. S. Brown, *Priv. Comm.*, Jan., 14, 1958.
155. Zinc Development Association, Memo No. 1 (1953) W. L. Hall, L. Kenworthy, *Sheet Metal Ind.*, 1947, **24**, 741.
156. K. Oganski, *Iron Age*, 1950, **165**, June, **8**, p. 71.
157. I. L. Newell, *Corrosion*, 1953, **9**, 46.
158. E. F. Pellowe, «Hot Galvanizing of Steel Windows» (brochure); Hot Dip Galvanizing Conference, Copenhagen, Juli 1950.
159. J. C. Fritz, *Werkst. u. Korrosion*, 1955, **6**, 521.
160. Zinc Development Association, Memo No. 10 (1948).
161. U. R. Evans, *J. Inst. Met.*, 1928, **40**, 99, 126, 127.
162. R. B. Mears, *Priv. Comm.*, Nov. 4, 1955; R. A. Neish, *U. S. Patent* 2, 665, 232, Jan. 5, 1954; P. T. Gilbert, S. E. Hadden, *J. Inst. Met.*, 1950—1951, **78**, 47.
163. K. Daeyes, *Draht*, 1957, **8**, 334.
164. P. Skeggs, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1951—1952, **28**, 15.
165. S. C. Britton, U. R. Evans, *J. Soc. chem. Ind.*, 1939, **58**, 90, 92; H. S. Ingham, *Corrosion*, 1957, **13**, 252t.
166. U. R. Evans, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1951, p. 706, 709.
167. W. E. Ballard, *Metallurgia*, 1939, **19**, 139.
168. P. T. Gilbert, *Lecture to Assoc. Belge pour l'Etude, l'Essai et l'Emploi des Matériaux*, June 1954.
169. H. Silman, *Metal finish. J.*, 1955, **1**, 11.
170. M. Cook, B. J. R. Evans, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1933—1934, **9**, 125, 131; D. J. Macnaughtan, R. A. F. Hammond, *ibid.*, 1928—1929, **4**, 95; D. J. Macnaughtan, A. F. Hotherhall, *ibid.*, 1929—1930, **5**, 63; A. W. Hotherhall, G. E. Gardam, *ibid.*, 1936—1937, **12**, 81; 1950—1951, **27**, 181; W. A. Wesley, J. W. Carey, E. J. Roehl, *Trans. electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 209; 1942, **82**, 37.
171. *Brit. Stand. Spec.* 564 (1934); «Nickel Plating for Engineers», issued by Mond Nickel Co., 1956.
172. J. Edwards, C. J. Swason, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1952—1953, **29**, 190; W. Bullough, G. E. Gardam, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1946—1947, **22**, 169; G. L. J. Bailey, *ibid.*, 1950—1951, **27**, 233; S. Wernick, R. Pinner, *Sheet Metal Ind.*, 1955, **32**, 35, 113, 120, 189, 273, 345.
173. A. W. Walbank, *J. Electrodep. tech. Soc.*, 1951—1952, **28**, 209.
174. J. T. N. Atkinson, *J. electrochem. Soc.*, 1958, **105**, 24.
175. J. C. Hudson, T. A. Banfield, *J. Iron St. Inst.*, 1946, **154**, 229P; J. C. Hudson, J. F. Stanners, *ibid.*, 1953, **175**, 381.
176. R. M. Burns, W. W. Bradley, «Protective Coatings for Metals» (Reinhold); W. Machu «Moderne Galvanotechnik» (Verlag Chemie); H. Silman «Chemical and Electroplated Finishes» (Champan and Hall); E. S. Hedges, «Protective Films on Metals» (Champan and Hall); H. B. Blak, «Grundlagen des Verzinkens» (Springer); W. E. Hoare, E. S. Hedges, «Tin Plate» (Arnold); W. E. Ballard, «Metal Spraying and Sprayed Metal» (Griffin); «Recent Developments in Plating» (*Int. Rev. of Metal Finishing*), edited by I. S. Hallows (1954); F. Tödt, «Korrosion und Korrosionsschutz» (de Gruyter, Berlin), the chapter by J. Fischer.
177. H. Fischer, «Electrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen» (Springer).
178. S. E. Beacom, B. J. Riley, *J. electrochem. Soc.*, 1959, **106**, 309.
179. *Platinum Met. Rev.*, 1959, **3**, No. 1, p. 8.

## ГЛАВА XVI

# МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ И КОРРОЗИЯ В НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

## МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ

**Влияние следов примесей на коррозионное поведение пограничных участков зерен.** В главе IV особенно подчеркивается тот факт, что коррозия обычно начинается на отдельных участках, в местах нарушения правильного кристаллического строения зерен металла; иногда она из этих участков распространяется вширь, и тогда характер коррозии становится общим; иногда она остается местной и имеет язвенный характер; иногда же уже начавшийся процесс коррозии прекращает свое дальнейшее развитие.

В главе X отмечалось, что, хотя для некоторых случаев было показано, что участки, на которых начинается процесс коррозии, являются местами нарушения правильности кристаллического строения, непосредственной причиной коррозии являются чужеродные атомы, которые, отличаясь по своим размерам от основных атомов решетки, стремятся занять места в дислокациях. Тот факт, что в некоторых металлических материалах коррозия имеет специфический межкристаллитный характер, не может объясняться просто нарушением в строении кристаллической структуры, так как такие нарушения на границах зерен наблюдаются у всех материалов. Очевидно, что такой характер коррозии обусловлен примесями. Аргумент, выдвигающийся против этой точки зрения и заключающийся в том, что межкристаллитный характер коррозии встречается и у металлов очень высокой чистоты, при более глубоком рассмотрении не выдерживает критики. Количество примеси, требующееся для заполнения или для размещения вблизи всех свободных мест, имеющих на границах зерен, крайне незначительно; если количество примеси, содержащееся в металле, достаточно для выполнения только этой задачи, то коррозия может сосредоточиться на границах зерен в большей степени, чем в случае наличия в металле больших количеств примесей, поскольку в последнем случае коррозия происходит также и на участках нарушенной структуры внутри зерен. В металле же исключительно высокой чистоты коррозия не должна происходить даже по границам зерен. Это было подтверждено экспериментально, например работой Перримэна [1]. Перримэн исследовал коррозию алюминия с различным содержанием железа в щелочи. Образцы выдерживались в течение 3 суток при 690°, а затем охлаждались или в воде, или вместе с печью (при этом комнатная температура достигалась по истечении 70 час.). Результаты, приведенные в табл. 24, четко показывают, что для того, чтобы коррозия имела межкристаллитный характер, требуется какое-то содержание железа в алюминии. В случае охлаждения с печью склонность к межкристаллитной коррозии вновь снижается, если содержание железа превышает 0,02%.

Ложбинки, образовавшиеся на границах зерен в 0,3 н. NaOH, были неглубокими; их ширина была больше глубины. В 10%-ной HCl ширина

Поведение алюминия в 0,3 н NaOH (продолжительность испытания — 3 суток)

Содержание железа в %	Закалка в воде	Охлаждение с печью
0,001	Нет межкристаллитной коррозии, «неравномерная коррозия» <sup>1</sup>	Нет межкристаллитной коррозии, неравномерная коррозия
0,009	Межкристаллитная коррозия и неравномерная коррозия	Сильная межкристаллитная коррозия при отсутствии неравномерной коррозии
0,021	Отчетливая межкристаллитная коррозия при отсутствии неравномерной коррозии	Межкристаллитная коррозия и небольшая неравномерная коррозия
0,037	Сильная межкристаллитная коррозия при отсутствии неравномерной коррозии	Незначительная межкристаллитная коррозия и отчетливая неравномерная коррозия

<sup>1</sup> Термин «неравномерная коррозия» в данных испытаниях относится к таким случаям, когда степень коррозии на разных зернах различная.

ложбинок примерно равнялась их глубине. Это может служить примером того, что щелочи часто растворяют оксидные пленки на алюминии быстрее кислот (существуют и другие доказательства этого положения). Перримэн считает, что в рассматриваемом случае железо служит катодом. Это вполне вероятно, так как здесь мы имеем случай коррозии с водородной деполяризацией. С другой стороны, наличие железа в твердом растворе, вызывающее искажение решетки, может привести к снижению энергии активации, требующейся для реакции перехода атомов алюминия из металла в раствор в виде ионов. В случае правильности этого положения, можно ожидать, что в закаленных образцах, в которых железо сохраняется в твердом растворе, границы зерен будут служить анодами, а в образцах, охлажденных с печью, в которых железо выделится в виде отдельной фазы, они должны служить катодами. Именно это по существу наблюдали в своей ранней работе Мирс и Браун [2].

Сегрегация примесей по границам зерен металлов очень высокой частоты не является только предположением; она была подтверждена радиоавтоматическим методом исследования [3]. Другие данные, подтверждающие это положение, приведены на стр. 350.

**Сплавы, отливаемые под давлением.** Межкристаллитная коррозия имеет серьезное значение для цинкоалюминиевых сплавов, отливаемых под давлением, если они подвергаются воздействию пара, или атмосферы, содержащей соли. Такой характер коррозии обычно объясняют распределением примесей, создающим электрохимическую неоднородность между границей зерна и его внутренней частью. Интересно отметить, что аналогичные сплавы, будучи прокатаны на лист, расслаиваются или корродируют послойно; в данном случае это может рассматриваться как особая форма межкристаллитной коррозии, происходящая по краям пластинок, представляющих собой зерна, расплюснутые в результате прокатки (см. стр. 621—623). В некоторых случаях соответствующим нагревом с последующим медленным охлаждением можно предотвратить межкристаллитную коррозию. Как сообщает Робертс, цинк, не содержащий алюминия, не склонен к межкристаллитной коррозии и в тех случаях, когда в нем находится свинец. Наличие в цинке

алюминия, даже в количествах, недостаточных для образования второй фазы, приводит его в состояние склонности к межкристаллитной коррозии. Если вторая фаза имеется в сплаве, то подвергается коррозии фаза, богатая цинком. Магний оказывает благотворное влияние на сплав, а свинец — отрицательное [4].

Вольф указывает, что экспортировавшиеся в тропические страны немецкие сплавы, которые отливались в изложницу, до войны содержали, помимо цинка и алюминия, еще и медь. В настоящее время медь в эти сплавы не вводится или очень сильно ограничивается; благодаря этому предотвращается их межкристаллитная коррозия, если только чистота применяющегося цинка превышает 99,99%. Старение при 100° продолжительностью 6—8 час. приводит к стабильности в размерах литья в условиях тропиков [5]. Однако, согласно лабораторным опытам Пельцеля, у сплава, содержащего 0,3% Al и 1,6% Cu, совершенно не наблюдалась межкристаллитная коррозия при воздействии на него влажной атмосферы при 95° в течение 3 дней [6].

Вопрос о межкристаллитной коррозии кабельной свинцовой оболочки под действием блуждающих токов, которая идет вглубь значительно быстрее, чем это следовало бы ожидать на основании закона Фарадея, рассматривается на стр. 247—250.

**Влияние обеднения.** В связи с неупорядоченностью строения, перераспределение атомов на границах зерен может происходить при таких низких температурах, при которых перераспределение атомов внутри зерен не имеет места. Рассмотрим сплав, состоящий в условиях равновесия при высоких температурах из одной фазы, а при комнатной температуре — из двух. Если его нагреть до высокой температуры и создать в нем однофазную структуру, а затем резко охладить, то в нем может сохраниться однофазная структура, правда, теперь она будет метастабильной. Если резко охлажденный сплав затем нагреть до температуры несколько ниже той, при которой сплав становится стабильным, произойдет перераспределение атомов, которое при достаточном времени выдержки приведет к равновесному состоянию<sup>1</sup>. Таким образом, частицы второй фазы могут появиться внутри основной фазы. В случае нагрева при более низкой температуре, при которой подвижность атомов недостаточна для их перераспределения внутри зерен, такое перераспределение (в результате которого не обязательно образуются дискретные частицы второй фазы) в какой-то степени может иметь место на границах зерен. Такой процесс часто приводит к образованию вблизи границ зерен зоны, обедненной одной из составляющих сплава, поэтому коррозионная стойкость этой зоны либо увеличивается, либо уменьшается. Случай, когда такая зона менее подвержена коррозии, описывается в работе, проведенной в лаборатории Лякомба с алюминием очень высокой чистоты, содержащим незначительные количества железа (а также следы меди и кремния, что в данном случае не представляет для нас интереса). Коррозия в смеси кислот, применявшейся в этой лаборатории, вызвала питтинги, количество которых увеличивалось с повышением содержания железа. Отмечено большое число питтингов вдоль субграниц и значительная коррозия непосредственно на границах зерен, поскольку железные атомы размещаются в дырках решетки на этих участках. Такая сегрегация железа должна вызвать появление обедненных зон по обе стороны границы; в этих зонах никаких питтингов не наблюдается, как это видно из прекрасных фотоснимков Виона и Лякомба [7].

Примером противоположного случая, т. е. случая, когда обедненная зона была подвержена коррозии, может служить поведение нержавеющей

<sup>1</sup> В некоторых сплавах при более коротких выдержках создается промежуточное состояние, при котором новые атомные группировки закрепляют дислокации и таким образом препятствуют скольжению. Это является основой упрочнения при отпуске.

стали вблизи сварного шва; об этом упоминалось на стр. 202. Если нержавеющую сталь типа 18-8 нагреть в диапазоне температур 500—800°, а затем погрузить в коррозионно-активную жидкую среду (вода многих рек обладает достаточной коррозионной активностью для этих целей), то идет предпочтительное растворение по границам зерен и, в конце концов, кристаллиты сдвигаются от своего места; со временем сталь может превратиться в порошок. Такое поведение обычно приписывают тому, что хром, обладающий большим сродством к углероду, выделяется в виде частичек карбида хрома по границам зерен, а не (в этом интервале температур) на других участках. С границами зерен связана зона, обедненная хромом; поскольку хром обеспечивает защитную способность пленки, нет ничего удивительного, что происходит избирательная коррозия этой зоны. Основные методы борьбы с этим злом упоминались на стр. 202. К этим методам относятся: 1) добавка стабилизатора типа ниобия или титана, которые обладают еще большим сродством к углероду; 2) применение сталей с очень низким содержанием углерода или 3) термическая обработка после сварки, назначением которой является перевод всего количества карбида хрома обратно в твердый раствор и последующее резкое охлаждение. Наиболее широко распространен первый метод; в сталь необходимо добавить титан или ниобий в четырех- или десятикратном соответственно количестве по отношению к содержанию углерода. Обычно считают, что при таких добавках абсолютное значение содержания углерода в стали не имеет значения. Это, по-видимому, верно по отношению к большинству коррозионно-активных жидких сред; однако в 10%-ной серной кислоте коррозия происходит в 2 раза быстрее, если содержание углерода повысить с 0,04 до 0,10%. Таким образом, даже при введении титана или ниобия в сталь, содержание в ней углерода может иметь значение [8].

Спорный вопрос о том, насколько практично решение вопроса борьбы с межкристаллитной коррозией нержавеющих сталей производством сталей с очень низким содержанием углерода без добавления титана или ниобия, рассматривается в ряде работ [9].

Изложение теории выделения карбидов, приведенное выше, возможно, несколько упрощенное. В нержавеющих сталях, содержащих молибден, приобретает значение выделение твердой, хрупкой, немагнитной сигма-фазы. (Эта фаза может существовать в чистых железохромистых сплавах с очень высоким процентом хрома, но она может образовываться при значительно меньших содержаниях этого элемента, если в сплаве имеется 3—4% молибдена). Поскольку в сигма-фазе содержится значительно больше хрома и молибдена, чем в маточном твердом растворе, из которого она выделяется, участки, окружающие частицы сигма-фазы, по всей видимости, обеднены и поэтому могут подвергаться коррозии под воздействием некоторых реагентов. Таким образом, коррозионная стойкость иногда падает, если в структуре появляется сигма-фаза. Очевидно все же, сетка из сигма-фазы приводит к межкристаллитной коррозии только в азотной кислоте, в то время как сетка из карбидов вызывает сильную межкристаллитную коррозию в других кислотах [10].

Много было сделано попыток исследовать процесс выделения карбидов хрома вдоль границ зерен металлографическим путем, и, возможно, что некоторые из более ранних микрофотографий, претендующие на изображение карбидных частиц, фактически представляли места, растворенные травителями. Может быть на них были изображены места, где раньше были расположены карбиды хрома. Все же нет никакого сомнения, что частицы карбидов могут быть показаны с помощью металлографии. Лякомб применил электрополировку в ванне, разработанной в лаборатории автора данной книги, и цепочки карбидных частиц по границам зерен стали видимыми без специального травления [11].

Наиболее четко карбиды могут быть выявлены с помощью электронного микроскопа отражательного типа, пользуясь которым можно избежать неопределенностей, связанных с методикой изготовления реплик, необходимых в случае применения микроскопа, использующего проходящие лучи; Сайкс считает, что данные электронной микроскопии подтверждают точку зрения, связывающую межкристаллитную коррозию с обеднением границ зерен хромом [12].

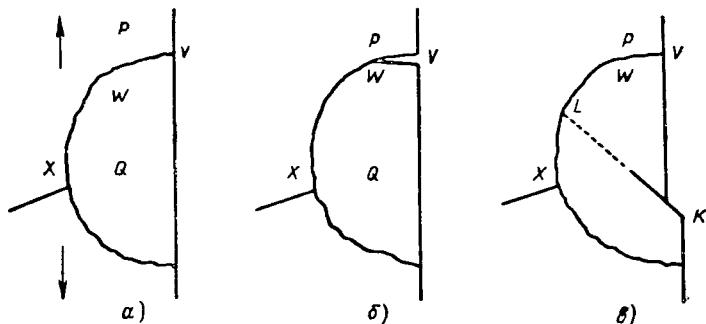
Характер влияния азотной кислоты на нержавеющую сталь типа 18-8 с титаном в условиях, существующих на одном из химических заводов, описали Хилей и Литтл. Коррозионная стойкость основной части поверхности достаточно хорошая, но вблизи сварных швов может наблюдаться неглубокая бороздка вдоль зоны, находившейся в области температур 600—750°; по зоне же, достигавшей температуры 1300°, может проходить более заостренная расщелина. Стабилизирующий отжиг в течение 2 час. при 880° обычно предотвращает склонность к межкристаллитной коррозии, вызываемую нагревом в интервале температур 600—750°, но такая обработка может увеличить склонность к межкристаллитной коррозии, обусловленную нагревом при 1300°, если только соотношение между содержаниями титана и углерода не повысится до 7 : 1; более высокое соотношение дает лишь незначительное дальнейшее улучшение стойкости. Даже в случае склонности к межкристаллитной коррозии, причиной которой является нагрев при температуре 600—750°, это отношение должно превышать 4 : 1, что соответствует теоретической величине, вычисленной на основании предположения, что весь титан, содержащийся в стали, может быть использован на соединение с углеродом и выделение последнего из раствора в виде карбида TiC. Фактически же необходимо учитывать те количества титана, которые расходуются на соединение с азотом [13].

### КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ

**Относительная прочность зерен и их границ.** Как было разъяснено в главе X, при приложении растягивающих усилий к прутку металла, имеющего поликристаллическое строение, может иметь место одно из двух явлений. Или границы зерен разрываются, что приводит к межкристаллитному разрушению, или может наблюдаться скольжение плоскостей внутри зерен; в последнем случае происходит деформирование металла без его разрушения и проявляются пластические свойства металла. Разрушение по границам зерен происходит обычно только при высоких температурах, когда межкристаллитное вещество обладает свойствами, близкими к свойствам жидкости; при низких температурах имеет место скольжение внутри зерен, поскольку дислокации имеются во всех обычных материалах. В значительной степени именно по этой причине металлические материалы могут безаварийно применяться даже в таких эксплуатационных условиях, когда из-за небольшой ошибки в размерах или в определении местоположения, в детали конструкции возникают напряжения, превышающие запроектированные. Например, в случае, когда ряд параллельно расположенных элементов конструкции предназначен для поддержания определенной нагрузки, причем один из элементов немного короче необходимого размера, этот элемент сначала будет избыточно напряжен; он слегка вытянется, пока не произойдет безболезненного перераспределения напряжения. Если бы укороченный элемент треснул, то все остальные элементы были бы нагружены дополнительно и они все по очереди могли бы разрушиться. Это же относится и к случаю, когда нагрузку выдерживает одна деталь, но вследствие небольшого отклонения от запроектированной формы или местоположения с самого начала в какой-то части детали создается избыточное напряжение. Только те металлы, которые способны деформироваться (а не разрушаться), могут

серьезно рассматриваться в качестве конструкционных материалов. Но некоторые материалы, способные деформироваться в отсутствие коррозионного воздействия, при наличии такового растрескиваются.

Как правило, вопрос о том, как пойдет процесс — будет ли иметь место деформирование или межкуристаллитное разрушение — решается еще вначале, несмотря на то, что растрескивание (если оно вообще произойдет) может развиваться очень медленно. Рассмотрим на фиг. 102, *а* границу  $VWX$ , отделяющую два зерна  $P$  и  $Q$ , расположенные на свободной поверхности образца, на который воздействует растягивающее усилие. Ясно, что если разрушение должно иметь место, то оно должно начаться на участке вроде  $WV$ , где на границу непосредственно действует растягивающее усилие. Если растрескивание начнется у  $VW$  (фиг. 102, *б*), то в связи с концентрацией



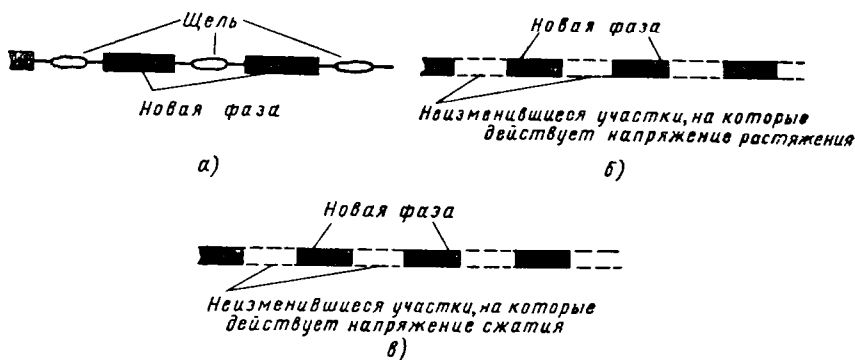
Фиг. 102. Схема, иллюстрирующая возможность межкуристаллитного растрескивания вдоль  $VW$  (если в этом направлении действует растягивающее усилие) и сдвига по  $LK$  (который снимет напряжение у  $VW$ ).

напряжений у  $W$  трещина может развиваться по направлению к  $X$ , несмотря на то, что начальные условия в этой части, учитывая угол между направлением напряжения и направлением границы между зернами, менее благоприятны для растрескивания (за исключением того, что растрескивание легче начинается на поверхности, а не на внутренних участках зерна). Если же в плоскости  $KL$  произойдет скольжение и зерно  $Q$  станет слегка длиннее и уже (фиг. 102, *в*), то напряжение вдоль  $VW$  будет снято. Небольшое дополнительное напряжение будут испытывать соседние зерна, но, как правило, оно недостаточно, чтобы вызвать растрескивание.

В случае отсутствия коррозионного воздействия на любом технически полезном материале следует ожидать процесса скольжения, а не межкуристаллитного разрушения; но если вдоль границы  $VW$  расположен анодный материал по отношению к основной фазе, то удаление этого материала в результате коррозии может привести к тому, что при действии напряжения растрескивание начнется вдоль  $VW$  и в этом случае оно может своим чередом продолжаться вдоль  $WX$ . Понятно, что наличие непрерывного слоя анодного материала вдоль  $VWX$  создает наиболее опасное положение, но если даже (в связи с тем, что структурные изменения происходят лишь на отдельных участках границ зерен) мы имеем прерывистый слой анодного материала, то все же опасность разрушения имеется; причиной этого является то, что, когда в результате коррозии разъедается участок анодного материала и дальнейшее разделение задерживается катодным материалом, увеличение напряжения может оказаться достаточным для разрушения мостика из катодного материала, связывающего зерна между собой, и процесс разрушения может продолжаться. Наоборот, если механическое растрескивание затормозилось, то электрохимическое воздействие может разрушить более прочный мостик, в особенности в связи с тем, что напряжения растяжения обычно сдвигают



потенциал в направлении, благоприятствующем анодному растворению. Таким образом, совместное действие напряжения и коррозии может вызвать растрескивание в тех условиях, когда каждый из этих факторов, действуя порознь, его не вызывает. Возможен постепенный переход от растрескивания, в основном механического, которому способствует коррозия, к коррозии, которой способствуют (и направляют) механические напряжения<sup>1</sup>. Если перегруппировка атомов вдоль границ зерен вызывает объемные изменения, то вводится новый опасный фактор. Рассмотрим случай, когда в определенных точках вдоль границы зерна происходят изменения, заключающиеся в образовании новой фазы, которая (при отсутствии напряжений) занимает больший объем. Можно считать, что это привело бы к раздвижению зерен и образова-



Фиг. 103. Схема возникновения напряжения на границах зерен в результате образования в отдельных точках новой фазы:

а — если новая фаза занимает больший объем, то, в крайнем случае, в смежных участках образуются щели; б — обычно же в участках, которые не претерпели изменения, будет ощущаться только напряжение растяжения, действующее под прямым углом по направлению к границе зерна; в — обратное действие имеет место, если новая фаза занимает меньший объем.

нию щелей в промежуточных точках (фиг. 103, а); такие щели должны ослабить границу зерен. Однако такая картина может встретиться только в крайних случаях, так как небольшие щели нестабильны (для образования щелей требуется энергия их зарождения, так же как и для образования кристалла). Как правило, эффект будет заключаться в неестественно большом отдалении друг от друга атомов в рассматриваемых участках. Между сжатием на участках новой фазы и растяжением в промежуточных участках границы (фиг. 103, б) установится равновесие. Если извне приложить растягивающее усилие, напряжения сжатия в новой фазе будут помогать приложенному усилию удлинить материал, в то время как неестественно большое расстояние между атомами в промежуточных участках уменьшает работу, требующуюся для разрушения в этих местах. В результате межкристаллитная прочность снизится. Любопытно, что аналогичная аргументация применима и к тем системам, в которых структурное изменение приводит к уменьшению объема, хотя в этом случае напряжение растяжения имеется на участках образования новой фазы, а напряжение сжатия на промежуточных участках (фиг. 103, в).

Поэтому следует думать, что в тех случаях, когда термическая обработка приводит к какой-то перегруппировке атомов на определенных участках только вдоль границ зерен, но не внутри зерен, коррозионному растрескиванию может способствовать не только электрохимическая неоднородность между границами и внутренними частями зерна, но также и различие

<sup>1</sup> Если выделение избыточной фазы в процессе термической обработки произошло на потенциальных линиях скольжения внутри зерен, а не по границам зерен, то коррозионное растрескивание может идти транскристаллитно, а не межкристаллитно.

в напряжениях. Навряд ли можно сомневаться в том, что объемные изменения, описанные выше, действительно имеют место. Для тех случаев, когда структурные изменения происходят не на границах зерен, а вдоль определенных плоскостей внутри зерен, можно применить те же рассуждения<sup>1</sup>. Вероятно, наиболее важными случаями возникновения напряжений вследствие объемных изменений являются те, когда в результате катодной реакции образуется атомарный водород, часть которого сразу образует молекулы (выделение пузырьков водорода из коррозионных трещин можно наблюдать невооруженным глазом), а другая часть диффундирует сквозь металл и, скапливаясь во внутренних пустотах, создает высокое давление (стр. 370, 381). Вопрос о значении этого фактора при коррозионном растрескивании будет рассмотрен ниже. По-видимому, эти процессы могут служить объяснением в тех случаях, когда коррозионное растрескивание происходит почти без образования видимых продуктов коррозии.

**Сравнительное значение межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания.** Межкристаллитная коррозия, проникающая в глубь между зернами, при одинаковых материальных коррозионных потерях вызывает значительно большее снижение прочности, чем равномерная коррозия. Так, по истечении длительного воздействия коррозионной среды деталь, изготовленная из материала, склонного к межкристаллитной коррозии, может разрушиться, если внезапно подвергнуть ее действию нагрузки, которую вначале она легко выдерживала. Это имеет значение при эксплуатации металлических изделий в атмосферных условиях, когда коррозия при отсутствии соответствующих защитных мероприятий может идти непрерывно, а опасным напряжением изделия подвергаются в сравнительно редких случаях.

Тем не менее, межкристаллитная коррозия, затрагивающая практически все границы зерен, пересекающие поверхность, обычно менее опасна, чем коррозионное растрескивание, происходящее в коррозионно-активной среде в условиях непрерывного воздействия напряжения и приводящее к образованию трещин лишь по небольшому числу путей (часто, но не всегда, эти пути имеют межкристаллитный характер). Такое ограничение процесса разрушения лишь несколькими путями, проходящими, в основном, перпендикулярно по отношению к направлению действия нагрузки, является причиной более быстрого развития трещин в материале; в некоторых случаях этому способствует то, что развитие трещин частично имеет чисто механический характер.

Существует много материалов, склонных к межкристаллитной коррозии, но не склонных к коррозионному растрескиванию. Чемпион справедливо придает особое значение этому факту. Как он указывает, коррозионное растрескивание является серьезной проблемой только для ограниченного числа материалов, причем в большинстве случаев лишь после неправильной их термической обработки. Следует, однако, отметить, что к числу материалов, вызывающих с этой точки зрения беспокойство, относятся и такие, которые обладают высокой прочностью, вследствие чего они являются особенно привлекательными для практического использования. Этот вопрос рассмотрен в статье Чемпиона и в дискуссии по ней [15].

Теперь следует перейти к рассмотрению вопросов коррозионного растрескивания различных материалов.

<sup>1</sup> Считается, что в медноалюминиевых сплавах перегруппировка атомов внутри зерен происходит в 4 стадии, которые иногда изображаются следующим образом: твердый раствор  $\rightarrow$   $GP_1 \rightarrow GP_2 \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$  (или  $CuAl_2$ ). Полагают, что некоторые из этих стадий вызывают расширение, другие — сжатие. Вероятно, перегруппировка, происходящая вдоль границ зерен, также связана с объемными изменениями, но навряд ли она проходит через те же стадии. Действительно, наблюдения, сделанные Лангером с помощью электронного микроскопа, свидетельствуют об отсутствии  $\theta'$  на границах зерен. Лангер высказывает вполне резонные соображения о причинах, почему  $\theta'$  может в этих условиях отсутствовать [14].

**Алюминиевые сплавы.** Для лучшего понимания процессов, происходящих при коррозионном растрескивании легких сплавов, необходимо вкратце остановиться на процессах, имеющих место при их термической обработке — преднамеренной или случайной.

Прочность многих алюминиевых сплавов обязана их старению. Большинство из медноалюминиевых сплавов, включая сплав H15 (Британские стандарты 1470—1477), который содержит также магний, кремний и марганец, при выдержках при высоких температурах образует твердые растворы. Если эти сплавы охлаждать медленно, так чтобы поддерживать равновесное состояние, то должна появиться новая фаза (или новые фазы). Если же сплав резко охладить с температур образования твердого раствора, то этот твердый раствор сохранится, но при длительном хранении при комнатной температуре происходит перегруппировка атомов, которую можно рассматривать как первый шаг по направлению к достижению равновесных условий; перегруппировка атомов происходит сначала в дислокациях, где структура уже рыхлая; образующиеся группы атомов, вероятно, скрепляют дислокации и, таким образом, упрочняют материал<sup>1</sup>. Если хотят, чтобы упрочнение произошло быстрее, можно прибегнуть к выдержкам при промежуточной температуре (искусственное старение), когда перегруппировка атомов (не обязательно такая же, как при старении при комнатной температуре) происходит быстро, а следовательно, быстро происходит и увеличение прочности. Часто упрочнение, достигаемое в результате искусственного старения, выше, чем при естественном старении.

Если искусственное старение производится при рекомендованной температуре в течение рекомендованного отрезка времени, то для большинства материалов можно не бояться возникновения неприятностей из-за коррозии. В случае же несколько более низкой температуры старения или при значительно меньшей продолжительности старения, по сравнению с рекомендованными, изменения, происходящие на границах зерен, могут обогнать процессы, происходящие внутри зерен (поскольку структура на границах зерен наименее упорядоченная), и можно ожидать возникновения электрохимической неоднородности между границами зерен и их основной частью. Если на границах зерен образуется материал, анодный по отношению к основной части зерна, вполне вероятна межкристаллитная коррозия, а поскольку отношение между поверхностями катодных и анодных участков велико, можно ожидать весьма быстрого процесса коррозии. Кроме того, могут измениться и механические свойства границ зерен; в некоторых случаях это изменение совместно с электрохимическими факторами может привести к коррозионному растрескиванию.

В отдельных алюминиево-магниевых сплавах, для которых искусственное старение не считается полезным, происходят атомные перегруппировки вдоль границ зерен, если эти сплавы нагреваются в процессе эксплуатации; после такого нагрева они становятся склонными к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию. Ярким примером может служить сплав, содержащий 9% магния; он является стойким, если его структура состоит из однородного твердого раствора, но становится склонным к коррозионному растрескиванию в результате нагрева даже при 60°, т. е. при температуре, которая может быть достигнута при воздействии солнечных лучей [16].

Естественно, что такой сплав, как правило, не пригоден для практического использования, но сплавы с 7 и 5% магния применяются для заклепок в самолетостроении, и хотя они значительно менее склонны к межкристаллитной коррозии, чем сплав с 9% магния, в них иногда имела место меж-

<sup>1</sup> Любая попытка деформировать металл связана с отдалением дислокаций от этих атомных группировок и поэтому деформирование требует больших усилий (см. стр. 346).

кристаллитная коррозия. Сплав с 5% магния обладает меньшей склонностью к этому виду коррозии и обычно пользуются им. Как правило, применение его вполне безопасно, но в случае длительной эксплуатации при тропических температурах заклепки становятся склонными к межкристаллитной коррозии. Нагартовка заклепок до их нагрева при температурах тропиков облегчает выделение  $\beta$ -фазы (или точнее фазы  $\beta'$ ), которая считается причиной преимущественного растворения вдоль границ зерен [17].

Склонность к межкристаллитной коррозии алюминий-магниевого сплава уже давно приписывается сетке из  $\beta$ -фазы (в основном соединения  $Mg_2Al_3$ , но имеется некоторое отклонение от этого состава). Одно время считалось, что сплав становится склонным к коррозионному растрескиванию только при условии наличия непрерывной сетки из этой фазы. Тщательная работа, проведенная в лаборатории Британской ассоциации по исследованию цветных сплавов, дает основания считать, что эта точка зрения представляет собой сильное упрощение вопроса. Если рассматриваемые сплавы нагреваются при температуре ниже  $212^\circ$ , то они становятся склонными только в случае наличия непрерывной сетки, но при нагреве этих сплавов при более высокой температуре коррозионное растрескивание может наблюдаться даже в тех случаях, когда избыточная фаза находится в виде отдельных островков; это показывает, что, как уже упоминалось, в образовании склонности принимает участие и другой фактор [18].

Причина склонности к межкристаллитной коррозии медноалюминиевых сплавов, включая сплав H15, по-видимому, иная.

Некоторые специалисты подчеркивают тот факт, что если фаза, богатая медью ( $CuAl_2$ ), выделяется в виде отдельных частичек вдоль границ зерен, то по соседству с границами зерен должна существовать непрерывная зона, обедненная медью; эта зона, по всей вероятности, анодна по отношению к основной части зерен, которая при всех условиях содержит значительное количество меди; один из специалистов придает значение тому, что частицы  $CuAl_2$  являются катодами. Первоначальные теории нуждаются в некоторых изменениях. Нет никаких сомнений в том, что обедненный слой, постулируемый этими теориями, действительно может существовать<sup>1</sup>, но условия, способствующие его образованию, по-видимому, не те, которые вызывают максимальную склонность к коррозионному растрескиванию. Кроме того, образование  $CuAl_2$ , по-видимому, не является обязательным для появления склонности к межкристаллитной коррозии, а приписываемые ему некоторыми авторами химические и электрохимические свойства не могут считаться доказанными. Эти возражения, возможно, и являются серьезными, так как выделение любой другой фазы, богатой медью, также привело бы к образованию обедненного слоя. В целом, вполне вероятно, что обедненный слой может в некоторых случаях играть роль в появлении склонности к межкристаллитной коррозии, но факты вновь говорят о наличии какого-то другого фактора.

Теория обедненного слоя разрабатывалась одновременно в США и в СССР, и работы авторов обеих стран заслуживают тщательного изучения. Русские работы затрагивают в основном вопросы межкристаллитной коррозии. В них подчеркивается значение электрохимических закономерностей в трехфазной системе. Если, например, в результате нагрева медноалюминиевого сплава по границам зерен выделяются частицы  $CuAl_2$ , то необходимо рассматривать систему из трех фаз: 1) обедненного слоя; 2)  $CuAl_2$  и 3) неизменившегося твер-

<sup>1</sup> Подтверждением существования обедненной зоны вдоль границ зерен сплава с 4% меди может служить электронная микрофотография, полученная Томасом и воспроизведенная Фармером и Эвансом [19]. Подтверждение существования такой зоны в алюминий-марганцевых сплавах получили Робиллар и Лякомб [20]. У некоторых сплавов травители, применявшиеся для протравливания шлифов, вызывают меньшее разделение обедненной зоны, по сравнению с остальной частью шлифа, в результате чего эта зона остается сравнительно светлой; это было отмечено в классической работе Гейлер [21].

дого раствора, которым является основная часть зерен. Как полагают, наиболее серьезное положение создается в том случае, если обедненный слой является анодом, а  $\text{CuAl}_2$  и неизменившийся твердый раствор — катодами. Подробное рассмотрение этого вопроса можно найти в работах Акимова и Томашова [22]. Работы американских авторов больше связаны с вопросом коррозионного растрескивания [23].

Однако может быть и более общая причина того, почему в результате термической обработки, вызывающей начало перераспределения атомов вдоль границ зерен, целые группировки атомов должны стать анодами по отношению к остальной части металла, если только термическая обработка прекращается до завершения процесса перераспределения атомов вдоль всей границы зерна. Как уже упоминалось, в таком состоянии металл, расположенный по соседству с границами, должен оставаться в напряженном состоянии, и, если не учитывать изменения химического состава, велика вероятность того, что значительная часть металла вдоль границ зерен, явится анодом по отношению к внутренней части зерна.

Все же существует еще одна причина, которая, несмотря на умоуязвимый характер, заслуживает рассмотрения. Любая перегруппировка атомов, происходящая самопроизвольно, должна включать в себя переход из менее стабильного состояния в более стабильное; но до достижения окончательного стабильного распределения атомы должны пройти через промежуточное, очень богатое в энергетическом отношении состояние (если бы этого не было, то не требовалось бы никакой энергии активации и перегруппировка атомов происходила бы быстро, даже при низких температурах; тот факт, что для этого требуется нагревание, показывает, что промежуточное состояние имеет высокий энергетический уровень). Если до завершения процесса превращения внезапно охладить сплав, то будет получен металл, в котором сохранятся отдельные участки с высоким энергетическим уровнем. Ясно, что при воздействии на такой сплав коррозионно-активной жидкой среды, участки с высоким энергетическим уровнем, расположенные по границам зерен, будут легче переходить в раствор, чем внутренняя часть зерна, так как они уже приобрели свою энергию активации. Поэтому мы должны ожидать, что в этих условиях процесс коррозии будет следовать вдоль границ зерен.

В количественном отношении химическое или электрохимическое разрушение металла, требующееся для того, чтобы вместо скольжения внутри зерен происходило межкристаллитное разрушение, не должно быть большим. Фармери [19], изучая коррозионное растрескивание алюминиевых сплавов, содержащих 7% магния или 4% меди, подвергал их такой термической обработке, в результате которой в них появлялась склонность к межкристаллитной коррозии; он обнаружил, что при напряжениях значительно ниже предела текучести (т. е. при напряжениях, которые в отсутствие коррозионного воздействия металл мог бы выдержать неограниченное время) происходило межкристаллитное разрушение, если напряжение действовало в условиях, когда металл находился в растворе хлористого натрия с небольшим количеством двууглекислого натрия<sup>1</sup>. Характерной особенностью излома был его

<sup>1</sup> С уменьшением напряжения время до разрушения увеличивалось. В определенном диапазоне наблюдалась прямолинейная зависимость между логарифмом времени до разрушения и приложенным напряжением. Некоторые специалисты утверждают, что существует критическое напряжение, ниже которого растрескивание не происходит. В работе Фармери с медно-алюминиевым сплавом растрескивание наблюдалось при очень малых напряжениях (например, при напряжении, равном четверти предела текучести). Это противоречие, вероятно, объясняется тем, что в работе Фармери испытания проводились при постоянной нагрузке, а в тех случаях, где наблюдалось критическое напряжение, применялся метод постоянного деформации; например, в этих случаях образцы изгибались в петлю, так что растрескивание стороны, находящейся в растянутом состоянии, снимает напряжение. В таких условиях разрушение образца может вовсе не произойти, если только деформация ниже какого-то критического значения. Этот вопрос рассматривается в работе Фразера и др. [24].

блеск и относительное отсутствие продуктов коррозии; некоторые из полученных изломов напоминали электролитическую полировку. Осмотр изломов почти давал основание считать, что разрушение носило чисто механический характер; все же имелось достаточно доказательств участия электрохимических факторов в процессе. Фармери обнаружил, что время до разрушения могло быть сокращено путем присоединения меди (являющейся катодом) к образцу или увеличено, если присоединить к образцу цинк (являющийся анодом). Действительно, при сильной катодной поляризации растрескивание часто полностью предотвращалось.

Это было показано и в более ранних работах. Эделеану путем сильной катодной поляризации мог остановить дальнейшее растрескивание образца алюминиево-магниевого сплава, в котором глубина трещины уже равнялась половине толщины образца [25]. Гилберт и Хадден [26] приостановили растрескивание прекращением доступа кислорода (это показывает, что процесс носит не только механический характер). Однако этот метод не при всех условиях является эффективным. Фармери обнаружил, что если образцы предварительно обрабатывались раствором хлористого алюминия (в котором удалялась защитная пленка, обычно находящаяся на металле), то нельзя было предотвратить их растрескивания исключением из системы кислорода.

Фармери провел исследование работы пары «дифференциальных напряжений», состоящей из двух образцов одного и того же материала, погруженных в одну и ту же жидкость; один образец подвергался воздействию напряжения, а другой оставался ненапряженным; в таком элементе протекал электрический ток, причем напряженный электрод работал в качестве анода; сила тока с увеличением напряжения увеличивалась. Этот вопрос, возможно, имеет значение для участков, расположенных вблизи сварных швов; там, где небольшие участки с внутренними напряжениями находятся в тесной близости к большим участкам ненапряженным, имеется опасность образования гальванической пары с большим катодом и малым анодом<sup>1</sup>. (Здесь напрашивается термическая обработка для снятия внутренних напряжений, но режим обработки должен быть таким, чтобы избежать условий, которые могут способствовать образованию склонности к межкристаллитной коррозии.)

В настоящее время, во избежание затруднений из-за коррозии, широко пропагандируются алюминиевые сплавы, упрочняемые силицидом магния. Они обычно менее прочны, чем сплавы с медью, но если содержание кремния в сплаве больше, чем требуется для образования  $Mg_2Si$ , прочность сплава получается удовлетворительная. Часто в сплав вводят марганец и хром или хром и медь. Искусственное старение дает более высокую прочность, чем естественное старение<sup>2</sup>. Коррозия сплавов с медью приводит к значительному снижению механических свойств, причем снижение относительного удлинения значительно больше, чем предела прочности. Особенно вредно влияние коррозии в случае сплавов, подвергавшихся искусственному старению [28].

Коррозионное растрескивание алюминиевых сплавов обычно имеет межкристаллитный характер, но количество затрагиваемых зерен непостоянно и меняется в широких пределах. Наихудшие результаты получаются в тех

---

<sup>1</sup> Работа пары «дифференциальных напряжений» может быть распространена и на сплавы на железной основе. Эти пары могут помочь объяснить то, что явление щелочной хрупкости стали трудно воспроизвести в лаборатории, проводя опыты на равномерно напряженных образцах, в то время, как оно часто наблюдается в случае сложно напряженной системы, в которой на различных частях имеются напряжения, разные по величине и характеру. Это было показано Кольбеком и др. [27].

<sup>2</sup> Фармери отмечает, что при слишком большом избытке кремния искусственное старение приводит к образованию межкристаллитной хрупкости; введение в сплав марганца или хрома предотвращает это.

условиях, когда склонность к межкристаллитной коррозии имеется только у небольшого числа границ. Если же эту склонность можно распространить на все границы, а также на плоскости скольжения, то вред от коррозионного растрескивания значительно уменьшается. Бреннер показал, что добавка 0,2% хрома в сплав, содержащий 7% магния, приводит к более широкому распространению коррозии по границам зерен и плоскостям скольжения; благодаря этому значительно снижается вероятность растрескивания [29].

Представляет большой интерес статья Хукера и Вайсмана, посвященная вопросам коррозии в напряженном состоянии в авиации [30].

**Влияние термической обработки на алюминиевые сплавы.** Хорошо известно, что склонность к коррозионному растрескиванию, а также механические свойства зависят от термической обработки. К сожалению (по крайней мере, для некоторых сплавов), режим термической обработки, дающий оптимальные механические свойства, может не привести к наиболее высокой коррозионной стойкости.

Как правило, после естественного старения сплавы обладают большей коррозионной стойкостью, чем искусственно состаренные; в последнем случае в сплаве имеются зоны локального выделения избыточной фазы и коррозия обычно концентрируется в этих зонах. Это хорошо показано в итальянской работе на сплаве с 5% меди. Если продолжительность старения недостаточная, такие зоны расположены вдоль границ зерен; при продолжительности старения, дающей максимальную прочность, они расположены по плоскостям скольжения, а при слишком большой продолжительности старения избыточная фаза распределяется по всему зерну. Рекомендуется выбирать режим старения с таким расчетом, чтобы время выдержки было немного больше, чем это требуется для достижения максимальной механической прочности; таким образом снижается риск коррозионного растрескивания и межкристаллитной коррозии. Опыты по выявлению склонности к коррозионному растрескиванию проводились в растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода, против применения которого имеются возражения, рассматриваемые ниже. Но коррозионные испытания проводились также в растворе хлористого натрия, подкисленном соляной кислотой; при этом измерялся объем выделявшегося водорода; с общими выводами, сделанными в работе, по-видимому, следует согласиться [31].

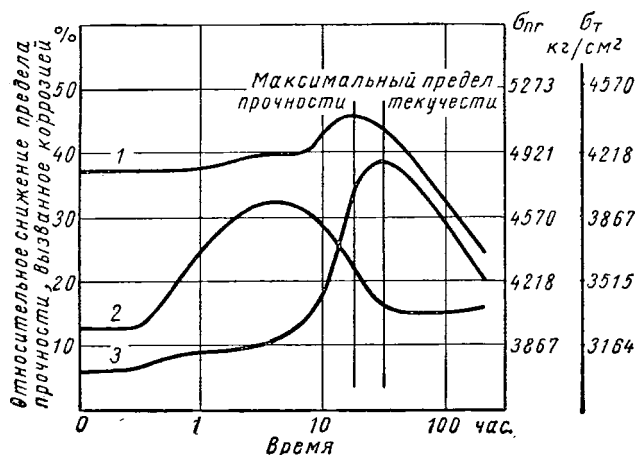
Наиболее широкое исследование, посвященное вопросу влияния термической обработки, было описано в классической статье Робертсона [32]. В качестве коррозионной среды он также пользовался раствором хлористого натрия с добавкой перекиси водорода. Его данные относятся к сплаву, который, по-видимому, не нашел широкого распространения в Европе в качестве конструкционного материала (сплав 24 S, содержащий 4,55% Cu, 0,24% Fe, 1,50% Mg, 0,66% Mn и 0,15% Si). Можно ожидать, однако, что поведение многих сплавов было бы аналогичным.

Опыты Робертсона были проведены следующим образом: образцы, подвергавшиеся коррозионным испытаниям, изгибались в виде дуги, причем напряжение волокон равнялось 80% от предела текучести. После испытания определялись механические свойства образцов; в качестве критерия служила потеря прочности материала.

Для демонстрации характерных выводов из этой работы некоторые из ее результатов воспроизведены на фиг. 104. Из кривых видно, что при температуре старения 175°, при продолжительности старения, обеспечивающей максимальный предел текучести, склонность к коррозионному растрескиванию не больше, чем в случае большей продолжительности старения. Если процесс старения остановить тогда, когда достигается максимальный предел прочности, снижение механических свойств в результате коррозии больше. Если же при термической обработке (во избежание резкого снижения предела прочности, которое должно было бы иметь место при излишней про-

должительности старения) слишком сократить выдержку (получая, все же, предел прочности, близкий к максимальному), то вред от коррозии может оказаться серьезным (фиг. 104).

Какое-то определенное изменение свойств может быть получено как при кратковременной обработке при высокой температуре, так и при длительной



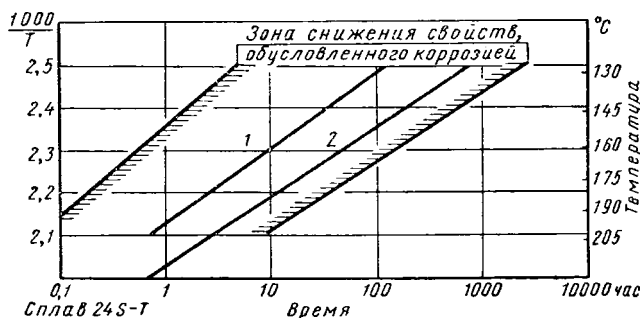
Фиг. 104. Свойства сплава 24S в зависимости от длительности старения при 175° С (по Робертсону):

1 — предел прочности; 2 — относительное снижение предела прочности, вызванное коррозией; 3 — предел текучести.

вблизи линии минимальной прочности после коррозии (не следует забывать, что на данной диаграмме мы имеем дело с логарифмом времени).

Крайне желательно аналогичное исследование выполнить на других сплавах (лучше без добавки перекиси водорода). Если полученные результаты показали бы, что

склонность становится весьма ощутимой в процессе старения при слишком низкой температуре или в течение слишком короткого отрезка времени, то об этом следовало бы широко оповестить. В настоящее время недостаточно понимают, что, по крайней мере, для некоторых сплавов, достижение правильного



Фиг. 105. Свойства сплава 24S в зависимости от температуры старения и его продолжительности (по Робертсону):

1 — минимальная прочность после коррозии; 2 — максимальная прочность до коррозии.

<sup>1</sup> Прямолинейная зависимость связана с тем, что вероятность обладания энергией активации  $W$ , требующейся для какого-то изменения, пропорциональна  $e^{-W/RT}$ , так что время, требующееся для того, чтобы определенная часть атомов подверглась этому изменению, пропорционально  $e^{-W/RT}$ ; поэтому зависимость логарифма времени от  $\frac{1}{T}$  имеет прямолинейный характер. Тот факт, что линии на фиг. 105 не строго параллельны друг другу, показывает, что значение  $W$ , соответствующее различным типам перегруппировки атомов, не одно и то же. Процесс коррозионного растрескивания, вероятно, относится к процессам, требующим энергии активации, но при построении кривой зависимости логарифма времени до растрескивания от  $\frac{1}{T}$  точки не ложатся на одну прямую линию, что, очевидно, говорит о том, что весь процесс связан более чем с одним механизмом [33].



состояния в результате термической обработки аналогично прыжку через скрытый ров и приземлению далеко по ту сторону от рва; при недостаточной длине прыжка неизбежна беда [34].

**Коррозионное растрескивание алюминиевых сплавов, содержащих цинк и магний.** Уже четверть века, как известно, что путем добавления цинка и магния к алюминию можно получить сплавы с очень высокими показателями прочности; разработанные сплавы обычно содержат медь и марганец, а большинство новых сплавов содержит хром. Причины этого будут объяснены ниже. Возможно, что в связи с высоким сопротивлением этих материалов пластической деформации, в них часто наблюдается тенденция к межкристаллитному разрушению под воздействием напряжений, остающихся после изготовления изделия или введенных в процессе сборки. Иногда в деталях самолетов, изготовленных из сплавов старого типа, в процессе хранения или сборки возникали заметные для невооруженного глаза трещины; это, естественно, вызвало общую настороженность в вопросе применения таких материалов, хотя, как правило, если в детали в первое время никаких трещин не развивалось, то и дальше она оставалась вполне пригодной. Выше уже говорилось, что вопрос о том, что произойдет — межкристаллитное разрушение или безвредное скольжение плоскостей, вероятно решается, как только напряжения (внутренние или приложенные извне) начинают действовать в металле, и, если с самого начала межкристаллитное разрушение не происходит, очень небольшой пластической деформации путем скольжения плоскостей достаточно, чтобы облегчить положение. Аргумент, приведенный на стр. 569, не относится непосредственно к сплавам системы  $Al-Zn-Mg$ , но он может служить объяснением того, почему эти материалы обычно или быстро растрескиваются или не растрескиваются вообще.

Обычно считают, что такое растрескивание, если оно имеет место, является следствием коррозии в напряженном состоянии, обусловленной значительной коррозионной активностью обыкновенного воздуха. Но существует также мнение, что это — чисто механическое явление, которое произошло бы и при отсутствии какого-либо коррозионного воздействия. Нет никаких теоретических возражений против мысли, что изменения на границах зерен могли бы создать возможности для разрушения по границам при таких низких напряжениях, при которых скольжение плоскостей в этих очень прочных сплавах произойти не может. Однако если материал, расположенный на границах зерен, более подвержен коррозии, чем тело зерна, то коррозионное воздействие должно способствовать разрушению. Обсуждение этого вопроса продолжается, и читателю следует рекомендовать быть в курсе новых статей, которые могут быть опубликованы о роли коррозии в рассматриваемом случае.

В настоящее время, по-видимому, большинство ученых придерживается той точки зрения, что это растрескивание является результатом коррозии в напряженном состоянии. Дикс в его замечательной, посвященной памяти Кэмпбелла, лекции, прочитанной в 1950 г., рассматривал растрескивание, наблюдающееся на опытных конструкциях, изготовленных из более ранних сплавов этого типа, как обусловленное коррозией в напряженном состоянии. Их выход из строя он приписывал высоким напряжениям растяжения, которые могли возникнуть по трем причинам, причем всех их легко избежать, если предпринять соответствующие меры. Эти причины следующие: а) невыгодные методы сборки; б) неправильная технология изготовления изделий и в) закалка.

Несмотря на то, что быстрое охлаждение вызывает в поверхностных слоях напряжения сжатия, которые оказывают благоприятное влияние, последующее снятие поверхностных слоев может обнажить области с высокими напряжениями растяжения [35].

В той же лекции Дикс описал успешную попытку борьбы с этим явлением добавкой в сплав хрома; этим достижением мы в значительной степени обязаны работе Нока [35]. Важное влияние добавки хрома сказывается в следующем: 1) изменение формы зерен, которые в отсутствие хрома являются равноосными, а в его присутствии становятся удлиненными и 2) торможение процесса выделения избыточной фазы вдоль границ зерен и способствование выпадению этой фазы на других участках сплава. Такие изменения, следует думать, должны снизить вероятность коррозионного растрескивания, по крайней мере, в тех случаях, когда напряжения действуют в продольном направлении; но пока все еще не вполне ясно, почему присадка в сплав хрома вызывает эти изменения. Как указывает Дикс, хром не предотвращает полностью склонность к коррозионному растрескиванию, но при его наличии в сплаве эта склонность становится «сравнимой со склонностью изделий из других высокопрочных алюминиевых сплавов, которые с успехом эксплуатируются в течение длительного времени в важных технических конструкциях». Кроме того, он пишет: «Свыше семи лет применяются изделия из этого сплава в промышленном масштабе, но никаких серьезных случаев коррозионного растрескивания их в эксплуатационных условиях не имело места». Сплав, о котором идет речь (75 S), содержит 0,25% хрома; основными легирующими элементами являются цинк (5,6%), магний (2,5%) и медь (1,6%), а содержание марганца не должно превышать 0,3%<sup>1</sup>. Дикс описывает многочисленные лабораторные опыты (в большинстве выполненные Фискусом) при напряжениях выше, чем обычно встречается в практических условиях. Эти опыты показывают, что присадка хрома в сплав снижает склонность к коррозионному растрескиванию.

Заслуживает внимания статья австралийских авторов, написанная с позиции инженеров авиационной промышленности. В этой статье указано, что межкристаллитная коррозия может иметь место в закаленном сплаве 75 S, если он не подвергался искусственному старению; при правильном режиме старения сплав 75 S менее склонен к межкристаллитному растрескиванию, но такое растрескивание все же происходит, если в сплаве имеются нежелательные внутренние напряжения или если он подвергается воздействию внешних напряжений в коррозионно-активной среде. Рассматривая методы регулирования состава сплава с целью создания сплава, стойкого против коррозионного растрескивания, отмечается, что добавка хрома «имеет успех в Америке и что равномерно распределенный хром в количестве 0,18—0,4% может быть весьма эффективным». Авторы добавляют, что в английских сплавах для той же цели применяется марганец в количестве 0,3—1,0% [36].

Вышеупомянутое заявление австралийских авторов не должно быть понято таким образом, что английские производители алюминиевых сплавов не проявляют интереса к добавкам хрома. Некоторые из сплавов, производящиеся в Англии, содержат хром, и вопрос влияния хрома и других элементов подвергся в английских лабораториях тщательному изучению. Было найдено, что добавка 0,25% хрома оказывает благотворное влияние, но дальнейшее увеличение содержания хрома не приносит никакой дополнительной пользы (оно фактически нежелательно с точки зрения механических свойств). В условиях, где сплавы, не содержащие хрома, подвержены питтинговой и межкристаллитной коррозии, сплавы, содержащие хром, подвержены только небольшой равномерной коррозии. Чэдвик и др. подтверждают наблюдения Дикса, указывающие на снижение коррозионного растрескивания при добавлении хрома в связи с образованием удлиненных зерен, причем в настоящее время обнаружено, что его эффективность наибольшая в присутствии

<sup>1</sup> Английской спецификацией DTD 683 охвачен более широкий круг сплавов по сравнению с американскими сплавами типа 75 S; в основном же эти сплавы аналогичны.

марганца. При наличии обоих этих элементов в сплаве длина зерен может в 10 раз превышать ширину. Благоприятное влияние меди, по-видимому, объясняется тем, что она благоприятствует коррозии в центре зерен, наряду с коррозией вдоль границ (остальная часть зерна при этом не корродирует); благодаря этому интенсивность коррозии по границам зерен уменьшается. Следует отметить, что некоторые из этих результатов были получены при испытаниях в растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода, а во взглядах по вопросу о том, насколько эти испытания могут представлять эксплуатационные условия, согласия нет. Тем не менее, эти работы заслуживают ознакомления с ними [37].

Ценные данные в отношении сплава с 6% цинка и 2% магния приводит Херенгель [38]. После того, как было замечено, что сплав, изготовленный из очень чистых материалов, при напряжениях, близких к пределу упругости, выходит из строя значительно быстрее промышленного сплава, он изучил влияние различных присадок, добавляемых в небольших количествах, и обнаружил, что бериллий, бор, молибден и ниобий ускоряют разрушение; улучшение сплава достигается путем введения в него меди или серебра, которые входят в твердый раствор или хрома и марганца (растворимость их ничтожна). Введение в сплав одновременно меди и хрома является обещающим.

**Влияние направления приложенного напряжения на коррозию.** Если улучшение свойств, достигаемое путем присадки в алюминиевые сплавы хрома и марганца порознь или вместе, связано с изменением формы зерен, то, само собой разумеется, это улучшение должно зависеть от направления приложенного напряжения. В исследованиях последнего времени наблюдалось различие в результатах испытания при приложении напряжения к катаному слэбу в трех возможных направлениях; в некоторых из более ранних работ направление действия напряжения не придавали должного значения и возможно, что выводы о благотворном влиянии некоторых элементов в отдельных сплавах не имеют общего характера<sup>1</sup>.

Большая часть сведений по вопросу о влиянии направления напряжений относится к сплавам алюминий-медь-магний. Лиддиард и Белл вырезали образцы из прессованного материала в направлениях, различных по отношению к оси прессования, и нашли, что результаты зависят от направления, в особенности в случае сплава, содержащего значительные количества марганца. Склонность к коррозионному растрескиванию была заметной, если приложенное к образцу напряжение растяжения имело направление, перпендикулярное направлению прессования [40].

**Расслоение материала при коррозии.** В металле, в котором должна происходить обычная межкристаллитная коррозия (если его структура почти равноосна), коррозия внешне проявится по-иному, чем в случае, когда металл был прокатан и зерна его были сплюснены. Хотя отжиг изменяет структуру, часто в отожженном сплаве новые зерна длиннее в продольном направлении, чем в поперечном. Кроме того, все включения и ликвационные зоны, находящиеся в первоначальной отливке, в результате прокатки превратятся в прожилки или чешуйки, а они в результате отжига могут не исчезнуть. Поэтому в данном случае наблюдается тенденция к тому, чтобы коррозия, начинающаяся в направлении, перпендикулярном к поверхности, изменила свое направление и продолжалась в плоскостях, параллельных поверхности прокатки.

Если такой материал подвергается воздействию атмосферы, то образующиеся вдоль плоскостей, параллельных поверхности, продукты коррозии,

<sup>1</sup> Саттон указывает, что преимущества, приписываемые добавлению хрома в сплав, не достигаются, если сплав подвергается воздействию напряжения в «коротком поперечном направлении» [39].

как правило, займут больший объем, чем прокорродировавший материал. Поэтому металл вспучится и продукты коррозии будут стремиться раздвинуть промежуточные слои, не подвергшиеся коррозии. Такой распад на слои открывает пути для дальнейшего продвижения коррозии. Растягивающее напряжение в продольном направлении не помогает этому продвижению; что же касается напряжений в поперечном направлении, то, хотя они и могут ему способствовать, их наличие не обязательно, поскольку вспучивание, вызываемое объемистым характером продуктов коррозии, достаточно, чтобы вызвать напряжения, необходимые для продвижения коррозии. Автор склонен рассматривать некоторые виды расслоения материала при коррозии как коррозионное растрескивание в условиях, когда напряжения создаются в результате коррозии; но эта точка зрения не всеми принята.

В случае алюминиевых сплавов, в особенности сплавов с медью в качестве основного легирующего элемента, расслоение материала при коррозии иногда наблюдается на катаном листе или прессованных изделиях после термической обработки, если она проводилась при слишком низкой температуре или если время выдержки было недостаточным. Опасность этого значительно уменьшается, если режим термической обработки выдержан правильно. При наличии на поверхности соответствующего плакирующего слоя или металлического покрытия, нанесенного методом распыления, покрытие может служить протектором в условиях высокой влажности, в особенности если пленка влаги обладает высокой проводимостью вследствие содержания в ней солей или кислот. Эффективность такого типа защиты весьма сомнительна в условиях, когда металлическое изделие временами почти высыхает и нанесенный распылением металл навряд ли сможет задержать уже начавшееся расслоение материала в результате коррозии. Во всяком случае плакирующий слой или слой металла, наносимый методом распыления, должен служить анодом по отношению к сердцевине листа. Для сплавов, содержащих медь, в качестве покрытия можно применить нелегированный алюминий; в случае же сплавов, содержащих магний, обычно следует пользоваться покрытием из сплава алюминия с цинком, содержащего от 1 до 5% цинка.

Существует много различных путей, по которым коррозия в алюминиевых сплавах может проникнуть вглубь вдоль плоскостей, параллельных поверхности. Некоторые из случаев расслаивания материала в результате коррозии по своему существу представляют собой межкристаллитную коррозию с той характерной особенностью, что она происходит в сплаве, зерна которого вытянуты вдоль плоскости прокатки. Существует, однако, другой заслуживающий внимания путь коррозии вдоль плоскостей, параллельных поверхности. Может случиться, что на ранней стадии прокатки слэб пристанет к обоим валкам, так что две его половинки открываются как пасть крокодила; если эти обе половинки впоследствии приводятся в соприкосновение, может показаться, что они приварились друг к другу, но из-за образования окиси в то время, когда половинки были раздвинуты, приварка часто является некачественной. Если такой металл склонен к коррозионному растрескиванию, трещины (начинающиеся из точек на поверхности металла), которые в иных условиях продвигались бы поперек образца, отклонятся в сторону и пойдут параллельно поверхности. У образцов такого материала, подвергающихся обычным испытаниям на стойкость против коррозионного растрескивания при воздействии внешних усилий в продольном направлении, часто наблюдается исключительно большое время до разрушения, но эти данные не являются показателем высокого качества сплава; несмотря на то, что подвергавшиеся коррозионному испытанию образцы могут выдержать статические напряжения в продольном направлении, они сравнительно легко ломаются при кручении.

Если материал получается из слитка, в отдельных частях которого имела место ликвация меди, то после прокатки или прессовки в нем появятся чере-

дующиеся слои, то богатые, то бедные медью. Коррозионное растрескивание будет следовать по этим слоям. Оно будет проходить по слоям, богатым медью, в тех случаях, когда медь выделилась в виде избыточной фазы; если же медь остается в твердом растворе, оно пройдет по слоям, бедным медью, так как эти зоны являются анодными, а слои, богатые медью, — катодами [41].

Тэйт рассмотрел вопрос о том, что следует делать с обшивкой самолета, которая подверглась расслаиванию вследствие коррозии. Если это расслоение носит серьезный характер, то может потребоваться замена обшивки, но если оно небольшое, то можно полностью сшабрить прокорродировавшую часть с помощью острых скребков, после чего поверхность нужно обработать раствором хромовой кислоты. Ни в коем случае нельзя применять стальную мелкую стружку, так как отделившиеся частички стали могут создать с алюминиевым сплавом гальванические пары; приставшие к поверхности углистые вещества могут оказать аналогичное влияние [42].

Аналогия между расслоением материала при коррозии в случае легких сплавов и зональной коррозией сварочного железа (стр. 469) очевидна, но имеется между ними и различие. Зональная коррозия сварочного железа часто начинается у обрезанных краев, в то время как расслоение материала в результате коррозии на легких сплавах редко начинается в таких местах; чаще оно начинается в отдельных точках на поверхности металла, проникает немного вглубь (вероятно, по границам зерен), а затем заворачивает на плоскость, параллельную поверхности<sup>1</sup>.

Некоторые из опубликованных фотоснимков расслаивания материала из-за коррозии, показывающих разделение материала на тонкие слои и полное его разрушение, производят большое впечатление и вызывают тревогу, но такие случаи редки. Они обычно относятся к материалу, который либо имеет неправильный химический состав, либо их неправильно термически обработали. Тем не менее, прессованный материал, даже при правильной термической обработке, находясь под воздействием атмосферных условий в течение нескольких лет, иногда начинает расслаиваться, что обусловлено коррозией вдоль границ зерен и слоев, параллельных направлению прессования. Такие случаи были выявлены в опытах Меткафа [43]. Описание расслаивания из-за коррозии легких сплавов при лабораторных испытаниях приводится Фоскюлером [44].

**Растрескивание нержавеющей сталей.** Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей, часто наблюдаемая вблизи сварных швов и, по-видимому, связанная со слоями, обедненными хромом, вследствие выделения карбидов хрома, была описана на стр. 202. Другой характер разрушения, преимущественно транскристаллитный, встречается в тех случаях, когда напряженная нержавеющая сталь подвергается воздействию концентрированного раствора хлоридов. Этот вид разрушения не является следствием термической обработки, в результате которой твердый раствор обедняется хромом. Большинство исследователей для изучения этого явления применяют концентрированный раствор хлористого магния. В то время как в своей основе коррозионное растрескивание алюминиевых сплавов представляет собой механическое разрушение, которому способствует химическое воздействие, коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей, по-видимому, представляет собой по существу электрохимическое растворение металла в узкой зоне; роль механических напряжений в этом случае, вероятно, заключается в увеличении расстояния между атомами вблизи острия продви-

<sup>1</sup> Фармери высказывает предположение, что крупнозернистый наружный слой обычно препятствует тому, чтобы расслоение материала из-за коррозии начиналось с краев прессованных изделий. Путем термической обработки, имевшей целью получение удлиненных зерен в склонном к межкристаллитной коррозии листовом материале (алюминиевый сплав с 4% Си), он добился расслаивания, которое начиналось как с краев, так и с поверхности металла.

гающейся трещины, что должно понизить энергию активации процесса перехода их в раствор. Благодаря этому растворение должно происходить по пути, расположенному примерно под прямым углом к направлению действия приложенной нагрузки.

Этот вопрос изучался Хором и Хайнсом, которые делят время до растрескивания образца на два периода. На протяжении первого периода происходит примерно то же, что и в случае олова, подвергающегося воздействию коррозионной среды в отсутствие напряжения (стр. 117), а именно — утолщение пленки в результате анодного процесса образования окиси до тех пор, пока накапливающаяся кислота не вызовет ее разрушения. Хор и Хайнс исследовали утолщение пленки, наблюдая за изменением потенциала. Утолщение пленки и ее разрушение не требуют действия механического усилия; оно требуется для второго периода, т. е. для развития трещины сквозь зерна, что, в конце концов, приводит к разрушению.

Изменение потенциала во втором периоде дает возможность грубо оценить силу тока, протекающего между острием трещины, работающим в качестве анода, и катодной поверхностью, расположенной вне трещины. В результате дополнительно проведенных экспериментов, заключающихся в катодной поляризации образца от внешнего источника тока с помощью вспомогательного анода, Хор и Хайнс определили ту плотность тока, которая требуется для создания на образце потенциала, наблюдавшегося в процессе растрескивания.

По этим данным было высчитано, что сила тока, протекающая при развитии трещины, достаточна, чтобы вызвать ее развитие со скоростью, имеющей место в действительности. Эти результаты поэтому согласуются с точкой зрения, что в данном случае происходит анодное растворение, которое само находит себе узкую дорогу через металл без какого-либо механического разрушения.

Совершенно ясно, что в этом случае в процессе принимают участие оба фактора — электрохимический и механический; продвижение трещины может быть задержано как с помощью катодной защиты, так и прекращением воздействия растягивающей нагрузки. Тем не менее, коррозия играет большую роль, а напряжения — меньшую по сравнению с тем, что наблюдал Фармер в своей работе с алюминиевыми сплавами.

Однако нет единодушия во мнении по вопросу о том, почему трещина выбирает именно данный путь. Эделеану считает, что коррозия идет в основном по квазимартенситу, который находится в стали с преимущественно аустенитной структурой, но Хор и Хайнс не принимают эту точку зрения в целом. Возможно, что деформированный материал на острие продвигающейся трещины достаточно аноден по отношению к остальному металлу, и коррозия концентрируется только на этом острие, а не на стенках, на которых, несомненно, образуется защитная пленка; энергия активации процесса удаления атомов из решетки растянутого металла, вероятно, значительно меньше, чем в случае металла с правильным расположением атомов в решетке. В результате образуются узкие расщелины, а не закругленные углубления. Читателю рекомендуется ознакомиться с оригиналами ряда статей [45] и создать свое собственное мнение по этому вопросу.

Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющих сталей обычно имеет транскристаллитный характер, причем от главного направления трещины имеются разветвления. Но существуют и другие виды разрушения. В тех случаях, когда карбиды выделились по границам зерен, может наблюдаться местная межкристаллитная коррозия; вполне вероятно, что сначала образуются межкристаллитные трещины, которые затем действуют в качестве концентраторов напряжения, приводящих к транскристаллитному растрескиванию. В других случаях, когда карбиды отсутствуют, имеет место образование питтингов, служащих концентраторами напряжений, требующихся

для транскристаллитного растрескивания. Примеры такого поведения приводятся в статье Реншоу [46].

Случаи коррозионного растрескивания нержавеющей стали, связанные с воздействием хлоридов, становятся все более многочисленными. Примеры этого, в число которых включены разрушения такого оборудования, как газовые холодильники, деаэраторы воды, сосуды для стерилизации, кастрюли для приготовления пищи и аппараты, соприкасавшиеся с влажной солью, описаны Копсоном и Ченом [47]. Случаи растрескивания установок под воздействием горячей воды и пара описаны Вильямсом [48].

Особое внимание в настоящее время уделяется возможностям коррозионного растрескивания в некоторых условиях работы атомных энергосиловых установок и котлов высокого давления. Случаи выхода из строя, как правило, обусловлены хлоридами, но не всегда хлориды вводятся с водой; предполагается, что их следы, находящиеся в поверхностных трещинах, возможно занесенные при обезжиривании с помощью трихлорэтилена или другого аналогичного обезжиривающего вещества, могли служить причиной некоторых серьезных аварий.

Возможности коррозионного растрескивания нержавеющей стали под воздействием водяного пара были изучены Эделеану и Сноуденом, которые считают опасность такого растрескивания вполне реальной при наличии высоких напряжений. В сильно перегретом паре, например при температуре  $600^{\circ}$  и давлении  $100 \text{ ат}$  никакого коррозионного растрескивания не происходит, если поверхность стали чистая; при наличии же хлористых загрязнений и кислорода происходит окисление и время до разрушения становится короче, чем в том случае, когда причиной разрушения является обычная ползучесть. При более низких температурах, в особенности при температуре ниже  $400^{\circ}$ , коррозионное растрескивание под воздействием пара давлением  $100 \text{ ат}$  может иметь место, но, вероятно, только в том случае, если сталь загрязнена такими веществами, как хлориды или щелочь. В присутствии загрязнений типа хлористых соединений растрескивание происходит быстро при температурах, близких к точке росы, но время до разрушения сильно возрастает, если пар перегревается на  $20^{\circ}$ . Растрескивание в присутствии хлоридов происходит только при наличии в среде кислорода. В присутствии же щелочи оно может происходить и без кислорода. Загрязнение хлоридами и щелочью может иметь место на поверхностях, на которых происходит процесс испарения, и в особенности на тех ограниченных участках, где загрязнения могут концентрироваться. Выброс нечистой воды из котла может явиться источником загрязнений. Трещины, образующиеся в присутствии хлористых и щелочных загрязнений, имеют тот же вид, что и образующиеся в кипящих растворах хлоридов [49].

**Растрескивание магниевых сплавов.** Иногда коррозионное растрескивание может в зависимости от условий иметь или меж- или транскристаллитный характер. Показательные примеры этого дают магниевые сплавы. Один из таких сплавов, содержащий алюминий, цинк и марганец в качестве основных легирующих присадок, а железо в виде примеси, подвержен транскристаллитному растрескиванию после одного режима термической обработки, а межкристаллитному — после другого. Транскристаллитное растрескивание, вероятно, связано с фазой  $\text{FeAl}$ , выделяющейся на плоскости основания гексагональных кристаллов, в то время как межкристаллитное растрескивание связано с соединением  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , выделяющимся по границе зерен. Подробности этого описаны в интересной работе Приста, Бека и Фон-тана [50].

Созданию правильного представления о том, как развивается коррозионная трещина, может оказать пользу изучение некоторых фотоснимков, сделанных в лаборатории Робертсона в процессе разрушения монокристаллов магния под действием растягивающих усилий в отсутствие коррозионной

среды. На одном из этих снимков видна узкая полоса материала с искаженным строением, которая заходит далеко за пределы развивающейся трещины. Оба края этой полосы состоят, вероятно, из несильно искаженных двойников; центральная же ее часть сильно искажена, что видно по сдвигу рядов фигур травления; вне полосы эти фигуры имеют правильную форму и расположены параллельно друг другу. Имеются основания предполагать, что такой участок с искаженной структурой должен легко раздвигаться, и тот факт, что при травлении шлифа раствором соляной кислоты наблюдается преимущественное растворение этой полосы (на протравленном шлифе, освещенном таким образом, что остальная часть поверхности остается темной, разбираемая нами полоса выглядит в виде белой прожилки), подтверждает его предположение. Легко вообще видеть, что если только зарождающаяся трещина появилась в напряженном образце в условиях воздействия на него коррозионной среды, то деформация металла в зоне, являющейся продолжением зародившейся трещины, может привести к образованию полосы такого материала, который может быстро прокорродировать. Хотя в работе Робертсона в процессе растрескивания образца воздействие коррозионной среды было исключено, эта работа должна представить интерес для всех тех, кто занимается вопросами коррозионного растрескивания [52].

**Растрескивание при воздействии нитратов.** Давно известно, что в сталях, находящихся под действием растягивающего напряжения в горячих растворах нитратов, иногда имеет место межкристаллитное растрескивание. Азотнокислые соли слабых оснований, раствор которых в результате гидролиза является кислым, более опасны в этом отношении, чем азотнокислый натрий. Поэтому большая часть экспериментальных работ по коррозионному растрескиванию в растворах нитратов была проведена с раствором, содержащим как азотнокислый кальций, так и азотнокислый аммоний. Хотя некоторые стали значительно более склонны к такому растрескиванию, не представляется возможным связать растрескивание или стойкость против него с какой-либо структурной составляющей. Паркинс (см. ниже) показал, что сталь может быть склонной или несклонной к растрескиванию в нитратах в зависимости от ее термической обработки. Сталь, первоначально несклонная, после длительного отжига при температуре ниже критической (например, 62 часа при 700°), становится склонной к растрескиванию. Такая обработка приводит к образованию карбидных частиц по границам зерен; с помощью рентгеновских лучей было обнаружено, что после охлаждения металлическое железо, расположенное между карбидными частицами, находится в напряженном состоянии; напряжение, вероятно, возникало вследствие различия между коэффициентами расширения карбида и металла. Вне зависимости от того, какова причина напряжений, Паркинс показал, что время до разрушения стали, находящейся под действием растягивающих напряжений в горячем нитратном растворе, непрерывно уменьшается с увеличением степени искажения решетки. Вряд ли можно сомневаться в том, что имеющиеся в стали напряжения (несомненно, благодаря снижению энергии активации, требующейся для перехода железных атомов в раствор в виде ионов) способствуют коррозии по границам зерен, а не телу зерна.

Исследования польских ученых также дают основания предполагать, что карбид, образующийся вдоль границ зерен, делает сталь склонной к коррозионному растрескиванию (в кипящем 40%-ном растворе азотнокислого аммония); но эти исследования показывают также, что мартенситная структура, имеющаяся в образцах, закаленных в воде с 910° и отпущенных при 200°, связана с большой склонностью к растрескиванию, что вероятно, обусловлено внутренними напряжениями; образцы, закаленные в масле, стойки против растрескивания [52].

Понятно, что внешне приложенные напряжения не обязательны для развития трещин. Китинг описал, как стальные ящики, применявшиеся для



хранения или транспортировки сравнительно сухого кристаллического нитрата, в процессе эксплуатации пострадали из-за межкристаллитной коррозии, хотя на них не действовали заметные приложенные извне напряжения. Но эта коррозия, распространяющаяся по большей части границ зерен, менее опасна по своим результатам. Если же стальная поверхность, находясь в контакте с горячим нитратным раствором, подвергается воздействию растягивающих усилий, то внутренние напряжения на границах зерен, действующие под прямым углом к направлению действия нагрузки, помогают приложенным напряжениям в их стремлении оторвать зерно от зерна, а электрохимическая коррозия разрушит любые мостики, могущие задержать развитие трещины. Если какая-либо трещина несколько продвинулась вперед, то концентрация напряжений у ее конца заставит трещину продвигаться быстрее по сравнению с другими трещинами, и разрушение пройдет сквозь всю толщину металла. Катодные реакции, происходящие на поверхности вне трещины, безусловно, являются реакциями восстановления нитрата, а анодной реакцией служит переход железа в раствор в виде ионов; в результате у конца трещины образуется азотнокислое железо. При низких температурах вязкая масса продуктов коррозии, состоящих из гидратированных соединений двух- и трехвалентного железа, собирается на поверхности и, по-видимому, мешает подходу свежего нитрата к катодным участкам, препятствуя, таким образом, разрушению. При высоких температурах продуктом коррозии является безводный магнетит, который сам по себе является хорошим проводником электронов, и растрескивание происходит быстро. Эти наблюдения, которыми мы обязаны Вустеру и Ноколдсу, помогают объяснить, почему в горячем нитратном растворе трещины легко появляются, а в холодном — нет. По рассматриваемому вопросу рекомендуется ознакомление с работами Паркинса, Китинга и др. [53].

Растрескивание в растворах нитратов имеет много общего со щелочной хрупкостью (стр. 418). В обоих случаях процесс имеет межкристаллитный характер, происходит главным образом при повышенных температурах, причем в качестве продукта коррозии в значительной степени получается магнетит. Однако существуют и различия между обоими процессами. В растворе нитрата разрушение, очевидно, происходит по металлической фазе, а не по карбиду, в то время как в котельной стали, которая претерпела щелочное растрескивание, разрушение в основном наблюдается по карбидной фазе перлитных участков. Это было обнаружено тремя различными экспериментаторами (Вир, Коттел и Кворрел) с помощью различных методик.

**Растрескивание стальных сварных соединений на газовых заводах.** Много случаев растрескивания вблизи сварного шва отмечено на газоочистительных установках. Трещины в этих случаях идут или параллельно, или перпендикулярно шву; их направление определяется внутренними напряжениями, остающимися после сварки. Тем не менее, такое растрескивание наблюдается только при воздействии определенных химических сред, а именно — на участках, где имеется щелочной конденсат, содержащий аммиак, сернистый аммоний и цианид (или другие производные дициана). По-видимому, стали, склонные к растрескиванию в нитратном растворе, особенно подвержены растрескиванию в условиях газовых заводов [54].

Обширные испытания Паркинса в условиях эксплуатации и в лаборатории показали, что возможно преодоление этой склонности к растрескиванию, если снять напряжения, обусловленные термической обработкой; кроме того, можно пользоваться дробеструйной обработкой или обработкой молотком с округленной головкой, с помощью которых можно заменить растягивающие напряжения на сжимающие и закрыть трещинки, которые действовали бы как концентраторы напряжения.

Паркинс рассматривает метод легкой проковки как менее надежный, чем отжиг, хотя он указывает, что его благотворное влияние может действо-

вать даже после того, как сжатый слой будет удален в результате общей коррозии; если применить легкую проковку лишь в отдельных местах, то такая обработка может даже вызвать растрескивание, что, несомненно, связано с образованием концентраторов напряжений. Здесь следует указать на то, что систематическое исследование процессов легкой нагартовки, при которой менялись бы размеры дробы и скорость, с которой она попадает на изделие, подобно исследованию, которое провел Гоулд применительно к коррозионной усталости, могло бы привести к разработке надежного метода защиты (см. стр. 666).

Современный низкотемпературный метод снятия напряжений около сварного шва, результаты которого практиками оцениваются по-разному, также рассматривается Паркинсом. Этот метод, зависящий от движения серии газовых горелок, смонтированных на тележке над сварным швом, за которой тут же следует разбрызгивание воды (таким образом достигается нагрев и быстрое охлаждение определенных зон по обе стороны от шва), удобен для тех случаев, когда обработка сварного изделия в печи невозможна или дорогая. В данном случае принцип обработки совершенно иной по сравнению с отжигом в печи, так как, вместо попыток дать большую свободу атомам, чтобы они могли свободно перегруппироваться и образовать нормальную решетку, в этом процессе в некоторых зонах достигаются объемные изменения, которые могут снизить продольные напряжения, остающиеся после охлаждения, но они, как полагают, могут повысить поперечные напряжения. Этот метод по надежности уступает снятию напряжений в печи (1—3 часа при 600—650°). С деталями этого вопроса можно познакомиться в работах Паркинса и других авторов [55].

**Возможность коррозионного растрескивания в предварительно напряженном бетоне.** Осторожность должна быть проявлена при рассмотрении вопроса о вероятности коррозионного растрескивания арматуры в предварительно напряженном бетоне, в особенности в тех случаях, когда, исходя из механических соображений, в массу вводятся хлориды. Этот вопрос разбирается в главе VIII, но не вредно напомнить, что для ускорения ранних стадий затвердевания иногда применяется хлористый кальций. Нельзя рассчитывать на то, что эта хлористая соль будет безвредна для стали, находящейся под воздействием растягивающих напряжений. В настоящее время соответствующие исследования проводятся на Строительной исследовательской станции и с их результатами будет полезно ознакомиться.

**Токи, протекающие между границами зерен и их внутренней частью.** Возникновение процесса коррозионного растрескивания межкристаллитного характера наиболее вероятно в тех случаях, когда между границами зерен и их внутренней частью имеется разность потенциалов. Впоследствии по мере развития трещины и другие факторы могут принять участие в создании электрического тока, проходящего между анодным участком у конца трещины и катодной поверхностью вне ее, такие, например, факторы, как накопление кислот в трещине, сдвиг потенциала вследствие концентрирования напряжения у конца трещины и местное разрушение пленок (например, оксидных), которые продолжают защищать стенки трещины, но разрушаются у конца трещины. Однако в самом начале, вероятно, необходима разность потенциалов, которая обусловлена химической или физической специфичностью пограничной зоны. Существование этой разности потенциалов было искусно продемонстрировано Диксом, Мирсом и Брауном [56].

По примененному ими методу два одинаковых образца вырезаются из листа с крупнозернистой структурой; на одном образце все границы зерен закрываются сплошным слоем изолирующего материала, так что при погружении в жидкость с ней контактируют только внутренние части зерен, а на другом образце закрываются внутренние части зерен и лишь зона шириной около 1 мм вдоль границ зерен остается непокрытой. Само собой разумеется,

что ширина истинной границы со специфическими свойствами значительно меньше 1 мм, но и такие измерения достаточны, чтобы показать, что в материалах, склонных к межкристаллитной коррозии, сетка границ зерен определенно анодна по отношению к внутренним участкам зерна. Абсолютные измерения разности потенциалов не имеют серьезного значения даже в том случае, если ширина участков, представляющих пограничный материал, была бы снижена до атомных размеров<sup>1</sup>. Однако следует отметить, что в случае алюминиевого сплава с 4% меди, закаленного с 500° в воде и подвергнувшегося затем старению при 150° в течение 16 час., потенциал границ зерен в 0,1 н. КСl был отрицательнее потенциала сердцевины зерна на 0,20 в.

Большой интерес представляют измерения силы тока между двумя образцами (на одном из которых не были закрыты границы зерен, а на другом — внутренняя часть зерен), помещенными в хорошо проводящую жидкость и соединенными через миллиамперметр с низким сопротивлением. В одном из экспериментов с образцами площадью 50 см<sup>2</sup> при погружении их в раствор хлористого натрия с перекисью водорода была зарегистрирована сила тока 2,1 ма. Было бы интересно повторить этот опыт в растворе хлористого натрия, насыщенном кислородом.

Бейкиш и Робертсон проделали примерно аналогичную работу с медными сплавами. Они вполне правильно акцентируют внимание на различии между чисто кристаллографическим эффектом состояния границ зерен (который имеет место в случае чистой меди) и совместным эффектом структуры и состава (который имеет место в сплавах). При оставлении границ зерен незакрытыми капля смолы помещалась в центр зерна, после чего она размазывалась по направлению к границе с помощью нейлонового наконечника, прикрепленного к микроманипулятору; при этом до самих границ зерен не доходили. При выполнении работы учитывалось, что измеряемые потенциалы абсолютного значения не имеют, что ширина зоны, оставляемой незакрытой, больше истинной границы. Представляет интерес тот выявленный ими факт, что в растворе хлорного железа потенциал границ сначала отрицательнее потенциала остальной части зерен, но по истечении 8 час. потенциалы сравниваются и принимают значение потенциала поликристаллической меди. Вероятная причина этого указывается на стр. 359. Такие наблюдения согласуются с тем, что при опытах с плоской поверхностью образование бороздок обусловлено сначала коррозией по границам зерен; по истечении некоторого времени их дальнейшее углубление прекращается и медь растворяется равномерно, сохраняя определенный угол между поверхностью и границей.

Поведение латуни 70-30 в растворе хлорного железа аналогичное. Сначала потенциалы границы и остальной части зерен различные, но впоследствии они сравниваются; соответственно в этом растворе происходит протравливание границ, но непрерывного растворения границ зерен вглубь не наблюдается. В растворе аммиака в присутствии кислорода границы зерен анодны по отношению к сердцевине зерна, но в отсутствие кислорода

<sup>1</sup> По-видимому, существует мнение, что эффективная э. д. с. коррозионного элемента может быть определена путем измерения отдельно потенциала образца с незакрытыми границами зерен, отдельно потенциала образца с незакрытой сердцевиной зерен и вычитания одной величины из другой. Если оба электрода обратимые (например,  $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ , то можно определить разность потенциалов элемента  $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Ag}(\text{NO}_3)_2/\text{Ag}$  вычитанием, хотя даже в этом случае э. д. с. уменьшается вследствие поляризации при протекании тока. Для необратимых систем, однако, метод вычитания не годится. Например, на образце с незакрытыми границами зерен измеряется компромиссный потенциал, определяемый двумя (различными) реакциями (анодной и катодной), протекающими на различных участках границ зерен, а потенциал образца с закрытыми границами обусловлен реакциями на анодах и катодах внутренней части зерна. Но в коррозионном процессе на незащищенном образце главным образом ток течет от границы зерна, работающей анодно, к его внутренней части — катоду; локальные аноды на катоде и локальные катоды на аноде практически бездействуют.

они катодны. Это может помочь объяснить различное поведение некоторых латуней в зависимости от того, погружена ли латунь в раствор аммиака или она находится в парах аммиака (стр. 634).

Много работ посвящено поведению сплава, отвечающего по своему составу соединению  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , в растворе хлорного железа. Скорость коррозии зависит от того, на какую плоскость воздействует раствор. Полученные результаты подтверждают мысль, что только грани октаэдра действительно стойки; это наблюдается и в случае меди (см. стр. 359). В результате коррозии в растворе хлорного железа в отсутствие напряжений в отдельных местах (некоторые из которых могли являться участками несовершенного строения решетки, получившегося при первоначальном росте кристалла) коррозионные поражения имеют круглую форму. Если кристалл деформировали, эти участки становились зародышами трещин. При отсутствии несовершенств решетки, образующихся в процессе роста кристалла, трещины начинались преимущественно в местах пор, расположенных внутри деформированного материала в полосах скольжения. За макроскопическим изломом следовал рост трещин, сопровождавшийся локальной пластической деформацией; в конце концов, отдельные трещинки соединялись вместе, и образец ломался на две части. Без коррозионного воздействия кристаллы обычно были пластичны; если разложенное напряжение среза было достаточным, то скольжение проходило по граням октаэдра или додекаэдра. Растрескивание происходило только в присутствии раствора хлорного железа. Если после зарождения трещин раствор хлорного железа удалялся, то деформация имела пластический характер и завершалась она типичным нехрупким разрушением. Хрупкое разрушение можно было предотвратить протекторной защитой, контактируя сплав с медью.

Полагают, что при воздействии хлорного железа на  $\text{Cu}_3\text{Au}$  медь удаляется из решетки, оставляя на сплаве золотую губку; последняя служит катодом, поскольку ее потенциал на 0,2 в положительнее потенциала сплава; таким образом процесс коррозии продвигается в глубь сплава. В сплаве, соответствующем соединению  $\text{CuAu}$ , это не происходит, так как в нем слишком много золота, чтобы образовались непрерывные дорожки из меди. Поэтому медь удаляется только из слоев, близких к поверхности образца; как было указано на стр. 322, это объясняется границами растворимости [57].

Работа Графа, посвященная поведению золотомедных сплавов различного состава в царской водке, подтверждает представление, что коррозия стимулируется электрохимическим воздействием; поэтому наличие золота, действующего в качестве катода, требуется для того, чтобы проявилась склонность к коррозионному растрескиванию. Он полагает, что оба элемента переходят в раствор и золото высаживается обратно на сплав; в тех случаях, когда обратному высаживанию препятствует образование комплекса (как это имеет место в сплавах системы золото—серебро в цианистых растворах), склонности к растрескиванию нет. В системе золото—медь максимальная склонность к растрескиванию наблюдается в сплавах, содержащих от 20 до 30 атомных процентов золота (что соответствует соединению  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , которое исследовали Бейкиш и Робертсон). В случае сплавов, содержащих мало золота, для коррозионного растрескивания требуется большее время, что несомненно, объясняется малой скоростью катодного процесса; в случае сплавов с содержанием более 50% (атомных) золота время до растрескивания также большое; это, конечно, обусловлено тем, что в сплаве с 50% золота содержание золота выше, чем у сплава, отвечающего границе растворимости. Полезно ознакомиться с работами Графа, посвященными однофазным и двухфазным сплавам [58].

**Скорость коррозии в процессе коррозионного растрескивания.** Заслуживают внимания исследования Геришера, поскольку они показывают как скорость коррозии растет в процессе коррозионного растрескивания. Его

результаты следовало бы сравнить с результатами, полученными при изучении коррозионной усталости (стр. 657). Проволочки из медносеребряного сплава выдерживались в растворе, содержащем серноокислый натрий, серную кислоту и небольшие количества серноокислой меди. Было отмечено увеличение длины проволоки, а также скорости коррозии, которая определялась по силе тока, протекавшего между проволокой, служившей анодом и медным цилиндром, окружавшим проволоку и работавшим в качестве катода. На последних стадиях перед разрушением наблюдалось скачкообразное увеличение длины, причем каждый скачок в изменении длины сопровождался внезапным увеличением силы тока. Аналогичные явления были отмечены на проволоках из нелегированной меди, но они более отчетливо видны на материале, на котором образуется защитная пленка, разрушающаяся при каждом внезапном изменении длины [59].

**Роль водорода в коррозионном растрескивании.** Во многих из рассмотренных до этого времени случаев коррозионного растрескивания, безусловно, образуется водород. При коррозии в напряженном состоянии алюминий-магниевого сплава можно наблюдать выделение пузырьков из трещин. В таких случаях возможны две катодные реакции — восстановления кислорода и выделения водорода. Первая реакция может иметь место только на поверхности металла вне трещины; в этом случае в работающем элементе будет участвовать значительное сопротивление электролита между анодом и катодом. Водород может образоваться вблизи конца трещины (анода); в этих условиях сопротивление элемента должно быть значительно меньше. С другой стороны, э. д. с. элемента также меньше и, поскольку щелочь на катоде образуется вблизи анодного участка, вполне вероятно образование тормозящего коррозию твердого вещества. Уже было показано (стр. 616), что если кислород исключить из раствора, то этим предотвращается растрескивание (по крайней мере, для некоторых материалов). Если катодная реакция заключается в восстановлении кислорода, то продукты анодной и катодной реакций, образующиеся на достаточно удаленных участках, не вызывают торможения процесса коррозии. Коррозия, по-видимому, идет главным образом за счет кислородной деполяризации.

Тем не менее, не приходится сомневаться в образовании некоторого количества водорода; вероятно, он образуется и при растрескивании в щелочах. Надо считать, что водород, образующийся в результате катодной реакции, сначала состоит из отдельных атомов, которые затем соединяются в молекулы. Однако некоторое количество этих атомов может продиффундировать в металл и образовать молекулярный водород во внутренних пустотах. Если это происходит в пустоте, расположенной на пути растущей трещины, то давление развиваемое в пустоте, будет содействовать приложенному растягивающему напряжению (которое по геометрическим соображениям у кончика трещины увеличивается) в ускорении развития трещины. Мысль о том, что внутреннее давление водорода, развивающееся в пустоте, составляет значительную часть механической силы, приводящей к разрушению, могла бы служить объяснением, почему изломы отличаются чистотой и в них часто не наблюдается твердых продуктов коррозии, несмотря на очевидность факта участия коррозии во всем процессе (поскольку растрескивание может быть ускорено анодной поляризацией и замедлено, или вообще приостановлено катодной поляризацией).

На основе водородного механизма можно было бы также объяснить, почему добавка нитрата прекращает растрескивание в горячем растворе едкого натра, так как в этом случае катодная реакция заключалась бы в восстановлении нитрата, а не в образовании водорода. Тот факт, что растрескивание на газовых заводах происходит в присутствии щелочи, сульфида и цианида, говорит в пользу механизма, основанного на развитии давления водорода в безобидных микротрещинах, которые, как полагают некоторые

авторитеты, имеются вблизи сварных швов, причем они развиваются только в случае создания в них давления водорода. Направление развития этих микротрещин определится сварочными напряжениями, так как давление водорода действует одинаково во всех направлениях. На первый взгляд кажется странным, что железо, будучи погружено в раствор щелочи, вытесняет водород, но в присутствии цианида, который поддерживает низкую концентрацию ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , обуславливающую весьма отрицательное значение потенциала электрода  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ , устанавливаются не менее благоприятные условия для разряда водородных ионов, чем в растворах кислот. В обычных условиях водород, вероятно, выделялся бы в виде пузырьков газа, но присутствие сульфида в значительной степени препятствует их образованию на наружной поверхности; легко понять поэтому, почему вырастает давление во внутренних трещинах. Добавка сульфида или селенида к жидкости, в которой нержавеющая сталь подвержена коррозионному растрескиванию, в сильной степени способствует развитию трещин. Это, по-видимому, говорит в пользу водородного механизма. С другой стороны, добавки сульфидов и селенидов способствуют коррозионному растрескиванию алюминиевых сплавов.

Возражение, выдвинутое против водородного механизма, заключается в том, что в некоторых из упоминавшихся случаев коррозионное растрескивание имеет определенно межкристаллитный характер, а типичное водородное растрескивание, как утверждают, имеет транскристаллитный характер. Это возражение, по-видимому, не имеет оснований. Некоторые ученые считают, что водородное растрескивание обычно имеет межкристаллитный характер; очевидно, оно может быть как транскристаллитным, так и межкристаллитным в зависимости от характера находящихся в металле пустот (служащих емкостью для собирания водорода под высоким давлением); это следует из рассмотрения фотоснимков Дюфло [60].

Данные в пользу водородного механизма до некоторой степени косвенные, и мнения о степени участия давления газа, развивающегося внутри металла, значительно расходятся. Цаффе (стр. 384) приписывает ему главную роль. Следует считать, что в некоторых случаях оно имеет большое значение, хотя навряд ли оно может быть единственным фактором, поскольку коррозионное растрескивание происходит и с благородными металлами в условиях, когда выделение водорода невозможно; например, для растрескивания сплава золота с серебром (33% золота) в азотной кислоте достаточно 1 мин. [61] пребывания его в этой среде.

**Другие точки зрения на коррозионное растрескивание.** Широко распространено мнение, что причиной развития трещин при коррозионном растрескивании является непрерывное разрушение пленки на дне трещины под влиянием напряжения. Такой точки зрения придерживается Чэмпион, а при тщательном исследовании, выполненном Логаном, с измерениями потенциалов были получены данные, которые можно истолковать таким же образом. Логан обнаружил, что удаление с поверхности различных металлов пленок, образующихся на воздухе, стиранием их в атмосфере аргона, приводило к тому, что потенциалы металлов имели более отрицательные значения, чем потенциалы поверхностей, обработанных тем же способом на воздухе. В случае алюминиевого сплава потенциал образца, приготовленного в атмосфере аргона, равнялся — 1,43 в (по отношению к насыщенному каломельному электроду), а при приготовлении образца обычным путем — 0,67 в. Значительные изменения потенциалов образцов с надрезами, находившихся под воздействием растягивающих усилий, происходили при напряжениях, незначительно превышающих те напряжения, при которых кривые зависимости деформации от напряжения отклоняются от прямой линии упругих деформаций. Эти изменения потенциала были того же порядка, что и изменения, наблюдавшиеся на образцах, изготовленных в атмосфере аргона.

Логан сделал вывод, что коррозионное растрескивание зависит от электрохимического взаимодействия между частью образца с пленкой, являющейся катодом, и частью без пленки, являющейся анодом [62]. Описание процесса образования тока между двумя образцами одного и того же материала, из которых с одного пленка стирается, а на другом защитная пленка свободно образуется, можно найти в одной из ранних работ Эванса [63].

Работа Хора и Хайнса совершенно четко показывает, что для создания возможности растрескивания часто необходимо, чтобы защитная пленка была разрушена электрохимическим или механическим путем. Однако навряд ли этот механизм может служить в качестве общей теории развития трещин. Если бы напряжение само по себе могло непрерывно поддерживать разрушенное состояние пленки на конце трещины, то алюминиевый сплав должен был бы быть подвержен коррозионному растрескиванию в отсутствие кислорода, причем катодный процесс заключался бы в выделении водорода. Обычно это не имеет места. Кроме того, некоторые из экспериментов Фармери трудно объяснить на основе теории разрушения пленки. В образце алюминий-магниевого сплава, находившемся в состоянии склонности к коррозионному растрескиванию, процесс растрескивания был доведен до такого состояния, когда глубина трещины не достигала половины толщины образца, после чего дальнейшее развитие трещины было задержано наложением катодного тока; по истечении 30 мин. подача тока была прекращена, но развитие этой трещины не возобновилось; спустя 15 час. появились новые трещины, но уже в других местах. Еще в одном опыте глубина трещины достигла примерно одной трети толщины образца, и ее развитие тоже было приостановлено с помощью катодной поляризации; поляризация продолжалась 30 мин., после чего подача тока была прервана, а механическая нагрузка на образец была увеличена; все же и по истечении 48 час. образец оставался неразрушенным. Если механическое разрушение пленки на конце трещины является решающим фактором для ее развития, то разрушение пленки началось бы после прекращения подачи тока, по крайней мере в том случае, когда механическая нагрузка была увеличена. Если же образование кислоты на аноде является тем фактором, который поддерживает процесс растрескивания, после того как он начался, то полученные результаты легко объясняются. Причины развития процесса растрескивания, если он начался, те же, что и развития питтинга (стр. 117).

**Сезонное растрескивание латуни.** Много лет назад растрескивание латунных патронных гильз причиняло большие неприятности в восточных городах, температура воздуха в которых высокая, причем в воздухе содержится аммиак. Было определено, что причиной такого поведения гильз являются оставшиеся в них после изготовления внутренние напряжения; эти напряжения в поверхностных слоях в значительной степени являются напряжениями растяжения, в то время как в центральной зоне они уравниваются напряжениями сжатия. Химическое воздействие на металл, расположенный между зернами, дает возможность зернам, находящимся первоначально в состоянии растяжения, сжаться; в результате этого между зернами образуются отчетливые расщелины. Помимо патронных гильз и с другими сильно нагартованными латунными изделиями, происходили аналогичные явления; для уменьшения склонности к растрескиванию были разработаны методы борьбы с ней, заключающиеся в отжиге латунных изделий. Точным подбором условий отжига по температуре и времени выдержки часто удается освободиться от напряжений, сохранив при этом крайне желательную твердость от наклепа. Рекомендуемые режимы отжига зависят от марки латуни; они изложены в классических работах Мура, Бекинсеяла и Маллинсона [64].

Были высказаны сомнения в том, что аммиак сам по себе может вызвать растрескивание. Можно с достаточной определенностью утверждать, что для растрескивания необходимы, кроме того, кислород и водяные пары и что

небольшие количества углекислого газа ускоряют этот процесс; большие количества  $\text{CO}_2$ , вероятно, препятствуют ему [65].

Растрескивание отмечалось и с трубами из нелегированной меди, уложенными в цементных полах, содержащих пеноагент, выделяющий аммиак [66].

Возможно, что в случае латуни коррозия начинается в местах, богатых цинком (может быть даже на участках  $\beta$ -фазы), которые могут существовать в неотожженной  $\alpha$ -латуни (эта мысль уже высказывалась при рассмотрении коррозии другого типа, стр. 432). Возникает вопрос, почему аммиак, содержащийся в воздухе, более способен вызвать растрескивание латуни, чем пары кислоты (известны случаи коррозионного растрескивания латуни, подвергшейся воздействию продуктов сгорания коксового газа, содержащих окислы серы, но наиболее часто растрескивание происходит при наличии в среде аммиака). Вероятно, во всех случаях коррозия начинается на границах зерен, но в кислых условиях ионы меди накапливаются в образующихся межкристаллитных ложбинках и это сдвигает потенциал в направлении, противодействующем анодному растворению границ зерен. Поэтому в кислых условиях коррозия в скором времени принимает общий характер и отделения зерен друг от друга обычно не происходит. С другой стороны, если влага, сконденсированная на металле, содержит аммиак, простые медные ионы почти полностью превращаются в комплексные ионы типа  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и анодное растворение может продолжаться.

Тот факт, что коррозионное растрескивание в аммиачных средах может происходить и в случае монокристаллов, был использован в качестве доказательства того, что в процессе участвуют и другие факторы. Было бы интересно выяснить, не развиваются ли трещины в монокристаллах по границам мозаичной структуры зерен. Русские исследователи склоняются к объяснениям, основанным на снижении прочности, вызванном двойным электрическим слоем [67].

Коррозионное растрескивание латуни отмечалось и в холодильниках; оно объясняется наличием в них следов аммиака, которые выделяются из альбуминов, содержащихся в пище.

В немецкой работе [68] указывается, что наличие 0,9% кремния в латуни значительно снижает ее склонность к растрескиванию.

Следует отметить, что воздействие на латунь воздуха, содержащего аммиак, может дать результаты, отличные от того, что имеет место в растворе аммиака и что поведение латуни зависит от ее химического состава. В работах Британской ассоциации по исследованию цветных металлов установлен ряд фактов, относящихся к этому вопросу, но они не нашли, по-видимому, полного объяснения. Во влажном воздухе, содержащем аммиак, межкристаллитное проникновение коррозионных агентов может происходить и в отсутствие напряжений, но это проникновение ускоряется напряжениями. В латуни  $\alpha + \beta$  и в латуни  $\beta$  проникновение среды в отсутствие напряжений мало; в то же время напряжения вызывают сильное транскристаллитное растрескивание по зернам  $\beta$ -фазы. При испытаниях под напряжением образцов прессованной  $\beta$ -латуни, частично погруженных в концентрированные растворы аммиака, они растрескиваются межкристаллитно; растрескивание происходит в части образца, погруженной в раствор. Образцы же латуней  $\alpha$  и  $\alpha + \beta$  почти не подвергаются коррозии ниже ватерлинии; выше ватерлинии растрескивание большинства сплавов имеет транскристаллитный характер, а в случае латуни 70-30 растрескивание имеет смешанный — транс- и межкристаллитный характер [69]. Возможное объяснение такого различного поведения двух частей образца (погруженной в раствор и расположенной на воздухе) дается на стр. 630.

Часто для определения склонности латуни к сезонному растрескиванию пользуются ртутной пробой. Время от времени изделие (вероятно, случайно выбранное из целой партии таких изделий массового производства) погру-



жается в кислый раствор  $\text{HgNO}_3$ ; в результате этого на детали выделяется пленка ртути; при желании можно эту пленку утолщить, погрузив затем изделие в жидкую ртуть. В изделии, в котором имеются внутренние напряжения, при таком испытании появляются трещины; поскольку внутренние напряжения способствуют сезонному растрескиванию, партия деталей, откуда был отобран образец, берется под подозрение с точки зрения возможности использования ее в условиях, где вероятно наличие аммиака. Однако нельзя придавать большое значение результатам ртутной пробы, так как общий вид трещин, получающихся под воздействием ртути, сильно отличается от трещин, образующихся в парах аммиака [70].

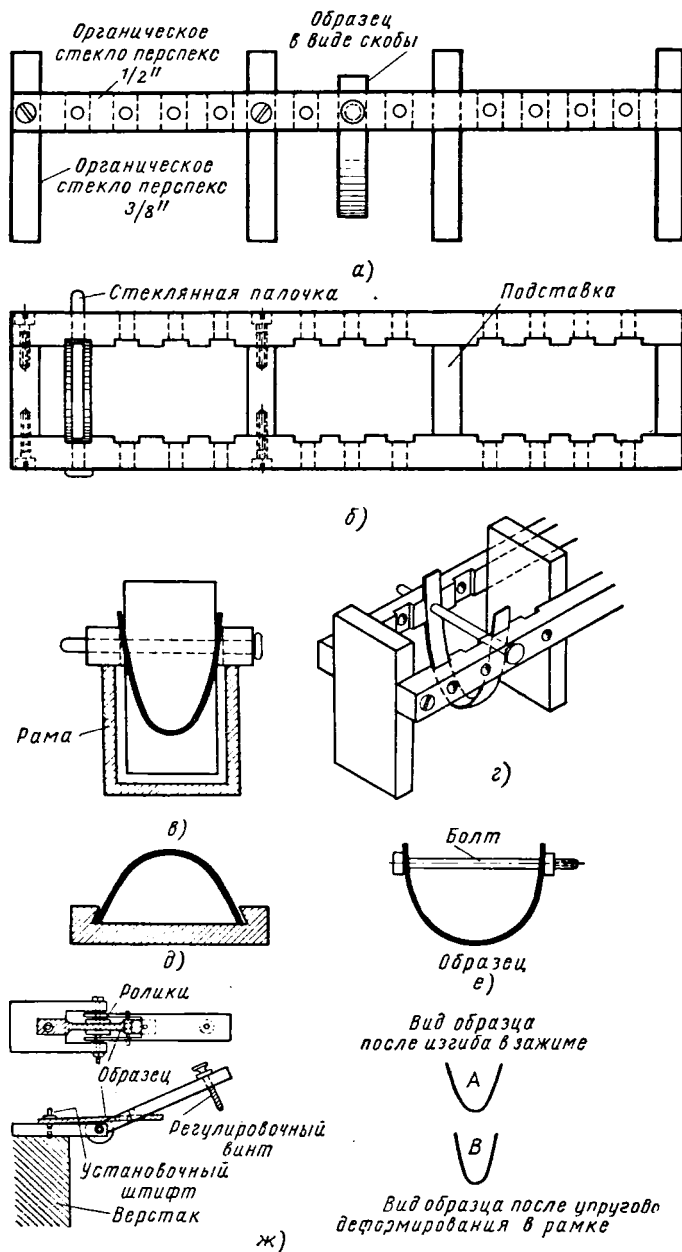
Коррозионное растрескивание латуни может происходить в самых различных условиях. Брекон и Гилберт подчеркивают необходимость снятия внутренних напряжений в латунных трубах, подвергавшихся изгибу. Даже после тщательного выполнения термической обработки, предназначенной для этих целей, в собранном агрегате могут образоваться опасные напряжения, если подгонка деталей производилась неправильно. Коррозионное растрескивание медных сплавов может быть как межкристаллитным, так и транскристаллитным; в случае же коррозионной усталости разрушение почти всегда имеет транскристаллитный характер [71].

Вопрос о хрупком межкристаллитном разрушении  $\beta$ -латуни, содержащей алюминий, освещен в работе Харпера [72].

#### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКЛОННОСТИ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ И К КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ

**Определение склонности к межкристаллитной коррозии.** Часто бывает полезно знать, склонен ли тот или иной материал (вследствие неправильного химического состава или из-за неудачной термической обработки) к межкристаллитной коррозии. Такие испытания основываются на использовании специфического воздействия некоторых реактивов на то вещество, которое, находясь на границах зерен, является причиной склонности к межкристаллитной коррозии. Еще в начальный период применения аустенитных нержавеющей сталей Гатфильд использовал для определения склонности к межкристаллитной коррозии раствор серной кислоты и серноокислой меди; в этом растворе корродирует обедненная хромом сетка вокруг зерен (если она имеется), и зерна стали, находящейся в состоянии склонности к межкристаллитной коррозии, разобщаются. Со временем весь образец может превратиться в порошок, в котором каждая частица представляет из себя зерно стали. Несмотря на то, что метод Гатфильда подвергается критике, многие ученые все еще его считают самым полезным из существующих; после выдержки образца в кислом растворе серноокислой меди, полезно бывает загнуть его и определить, на какую глубину прошла коррозия. Чувствительность этого метода можно увеличить, если после выдержки образца в таком растворе определять потерю его электрической проводимости. Поскольку в случае склонности к межкристаллитной коррозии проникновение реактива вглубь происходит вдоль границ зерен, оно вызывает значительное увеличение электросопротивления даже в том случае, когда общие коррозионные потери металла невелики. По-видимому, изменение электрических свойств является лучшим критерием склонности к межкристаллитной коррозии, чем уменьшение веса [73].

Хороших результатов можно ожидать от нового метода испытания, в котором пользуются кислым раствором  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . В сталях, находящихся в состоянии склонности к межкристаллитной коррозии, этот реактив быстро проникает по границам зерен вглубь и разобщает их. Поэтому при небольших коррозионных материальных потерях наблюдаются серьезные изменения механических свойств и электросопротивления образца. Этот метод испытания



Фиг. 106. Прибор для исследования коррозионного растрескивания при постоянстве деформации (а, б, в, г и д относятся к аппарату, применявшемуся Фармери и Эвансом):

а — вид сбоку; б — вид сверху (подставки из органического стекла перспекс, привинченные к поперечинам во избежание изгиба при установлении образцов в раму); в — вид сзади (рама устанавливается на крышку ящика из органического стекла перспекс. Образцы можно погружать в раствор полностью или их можно периодически смачивать раствором).

обладает тем преимуществом перед испытанием в азотной кислоте (описываемым ниже), что продукты коррозии не ускоряют процесса; это дает возможность испытывать в одной колбе четыре образца. Данный метод обнаруживает склонность к межкристаллитной коррозии, обусловленную выделением карбидов хрома, в то время как при испытаниях в азотной кислоте выявляется склонность, вызванная выделением сигма-фазы. По-видимому, оба эти метода полезны, но имеют разное целевое назначение. Подробно этот вопрос рассмотрен Штрейхером [74].

Испытания в горячей азотной кислоте нашли в настоящее время широкое применение. Характер межкристаллитной коррозии, вызываемой действием азотной кислоты, отличается в некоторых отношениях от того, что наблюдается при применении других реактивов. Поэтому использование методов испытания, основывающихся на применении горячей азотной кислоты, для проверки общей пригодности тех или иных сталей для химической промышленности, иногда приводило к выбору неправильного материала. Сталь, показывающая удовлетворительные результаты в разных эксплуатационных условиях и выдерживающая испытания в кислом растворе сернической меди, может, тем не менее, оказаться подверженной сильной межкристаллитной коррозии в горячей азотной кислоте. Даже в тех условиях, когда в процессе эксплуатации требуется стойкость металла в азотной кислоте, при проведении часто предписываемого испытания в 65- или 70%-ной азотной кислоте следует соблюдать осторожность. Обнаружено, что хромовая кислота, образующаяся при действии азотной кислоты на нержавеющую сталь, ускоряет коррозию, так что небольшие различия в условиях проведения испытания могут сильно повлиять на его результаты. Желая применить этот вид испытания должны ознакомиться с исследованиями Шерли и Трумена [75] и рекомендуемой ими методикой его проведения.

В обычном выполнении испытание в азотной кислоте требует длительного времени. Поэтому метод Штрейхера, позволяющий произвести предварительную оценку стали и заключающийся в анодном травлении стали в 0,1 н. щавелевой кислоте, вызвал значительный интерес, поскольку он дает результаты за 10—20 мин. в то время как для проведения испытания в азотной кислоте могут потребоваться 10 суток. Метод анодного травления в щавелевой кислоте более полезен при определении склонности к межкристаллитной коррозии, обусловленной выделением карбидов, чем выделением сигма-фазы [76].

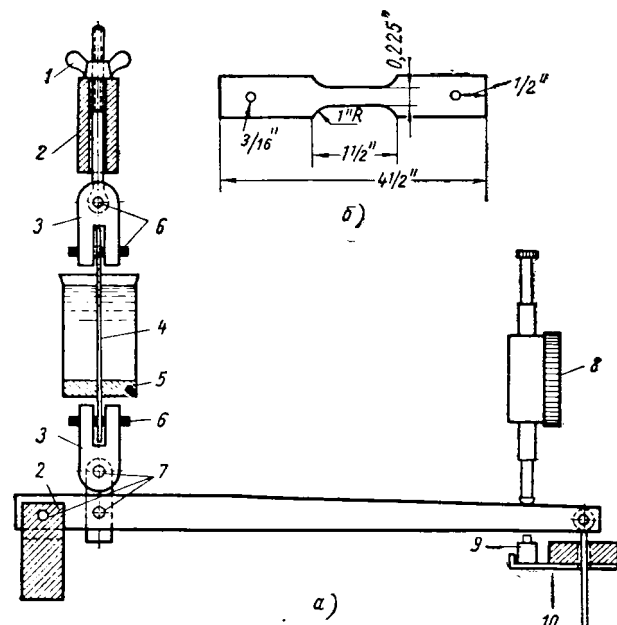
В условиях эксплуатации нержавеющая сталь иногда соприкасается с изоляционными материалами, из которых могут выщелачиваться хлориды. Для этих случаев представляет интерес испытание, описанное в работе Дана и Делонга [77].

**Определение склонности к коррозионному растрескиванию.** Обзор методов определения склонности к коррозионному растрескиванию приводится в статьях Загера, Брауна и Мирса [78] и Годарда и Харвуда [79]. Методы испытаний под напряжением делятся на две группы: испытания с постоянной деформацией и испытания с постоянной нагрузкой. Для иллюстрации испытания с постоянной деформацией на фиг. 106, а, б, в и г показан прибор, которому отдает предпочтение Фармери, в разных видах. Два другие типа приборов (часто применяющиеся) показаны на фиг. 106, д и е. На фиг. 107 приводится схема прибора, применявшегося Фармери [80], в котором испытания проводятся с постоянной нагрузкой. Приборы, использующие постоянство деформации, просты и на них можно производить множество опытов без особых затруднений. Такие методы полезны при выполнении исследовательских работ. Однако с развитием трещины напряжения автоматически снимаются; в методе же с постоянной нагрузкой с развитием трещины напряжение

увеличивается вследствие уменьшения поперечного сечения, а также вследствие концентрации напряжений на конце заостренной трещины. Таким образом, разрушение не замедляется, а ускоряется. В серьезной работе следует предпочесть метод с постоянной нагрузкой, поскольку нагрузку можно точно измерить и поддерживать постоянной; в этом случае легко определить время до растрескивания (при коррозионном воздействии) для различных нагрузок и построить кривую зависимости этого времени от нагрузки. Обычно более удобно строить кривую зависимости логарифма

времени до разрушения от нагрузки; иногда такая зависимость дает прямую линию.

При использовании U-образного образца его изгибают до такой степени, чтобы была получена остаточная деформация, но эта степень не должна быть слишком большой и после снятия изгибающих усилий концы образца не должны быть параллельны друг другу. О форме изготовленного образца после снятия этих усилий можно судить по фиг. 106, ж (А). Для установки образца в сосуд его необходимо дополнительно деформировать упруго, так чтобы он принял свою окончательную форму (В). Это наложение упругих сил на образец, деформированный точно, по-видимому, имеет важное значение для коррозионного растрескивания.



Фиг. 107. Прибор для исследования коррозионного растрескивания при постоянстве нагрузки:

а—общий вид; б—форма образца (Фармери и Эванс); 1—регулирующая гайка; 2—поперечины; 3—соединительные скобы; 4—образец; 5—штулка; 6—серебряные штифты; 7—стальные штифты; 8—измеряющее устройство; 9—часовой выключатель; 10—грузы.

ния. На фиг. 106, ж показан также прибор Фармери для загиба образца на определенный угол, дающий воспроизводимые результаты.

Необходимость наложения упругого напряжения на пластическую деформацию при испытании образцов, имеющих форму скобы, по-видимому, является лабораторным отображением того факта, что в эксплуатационных условиях, в особенности в условиях, где проявляется щелочная хрупкость, повреждения наблюдаются в тех местах, где напряжение весьма неоднородное; некоторые участки остаточного деформированы, в результате чего в них напряжения снимаются, а другие участки находятся в упруго напряженном состоянии. Значение совместно действующих упругих и пластических напряжений подчеркивается в работе [81]. Другие виды испытания образцов в виде скобы рассматриваются в работах [82]. Тщательно продуманный метод испытания с постоянной деформацией описан в работе [83].

В коррозионных испытаниях под напряжением не следует ожидать хорошей воспроизводимости результатов. Обычно определяют среднее время до растрескивания, но эти данные навряд ли могут считаться удовлетворительными, в особенности, если некоторые образцы остаются в конце опытов неразрушенными. Вместо среднего времени до разрушения можно определять время, требующееся для разрушения половины образцов. Этот критерий,

сокращающий время, необходимое для завершения опытов, был принят в работе Шикорра и Вассермана [84].

Остается рассмотреть вопрос о жидкой коррозионной среде, в которой должны проводиться испытания напряженных образцов. Испытания при погружении образцов в простой раствор соли, например  $\text{NaCl}$ , требуют длительного времени; если же испытания производить, обрызгивая образцы раствором 3%  $\text{NaCl}$ , то растрескивание образцов происходит значительно быстрее. Время до растрескивания образцов из алюминий-магниевого сплава с увеличением концентрации соли до 10% снижается. При дальнейшем повышении концентрации раствора дополнительного ускорения растрескивания не наблюдается [18].

Фармери обнаружил, что для исследования механизма растрескивания алюминиевых сплавов, содержащих магний или медь, удобное ускорение растрескивания вызывается добавкой к хлористому натрию двууглекислой соды. Однако, поскольку эта добавка оказывает такое влияние не на все сплавы, ею нельзя пользоваться при проведении работ по оценке относительной склонности к растрескиванию разнотипных материалов. Роль бикарбоната в данном случае, вероятно, заключается в разрушении щелочи, образующейся на катоде; в противном случае слабая кислотность, образующаяся на анодных участках, была бы нейтрализована этой щелочью. Поскольку накопление кислоты на анодных участках, как полагают, необходимо для развития коррозионного процесса, факторы, препятствующие ее нейтрализации, должны способствовать растрескиванию. Его роль такая же, как и двууглекислого кальция, применявшегося Портером и Хадденом (стр. 117) при получении коррозионных язв на алюминии; но в случае глубокой и узкой трещины по сравнению с неглубокой язвой для предотвращения смещения анодного и катодного продуктов образование возвышения из пористого твердого тела над анодным участком не является необходимым. Поэтому ионы кальция не необходимы и цель достигается с помощью бикарбоната натрия. Принятый для испытания раствор был 0,5 н. по отношению к  $\text{NaCl}$  и 0,005 н. по отношению к  $\text{NaHCO}_3$  [19].

Многие исследователи добивались ускорения растрескивания путем добавления к раствору хлористого натрия или соляной кислоты или перекиси водорода. Эти добавки ускоряют катодный процесс, а поскольку коррозия в рассматриваемом случае в значительной степени идет с катодным контролем, развитие трещины на аноде ускоряется. Такое ускорение оправдывает себя при изучении механизма коррозионного растрескивания, но для случаев, когда целью испытания является сравнение стойкости против растрескивания различных сплавов или одного и того же сплава с различной термической обработкой, ни одна из этих добавок непригодна.

Результаты от введения этих добавок не всегда имеют одинаковый характер; кроме того, мало вероятно, чтобы они воспроизводили то, что происходит при неускоренных испытаниях в эксплуатационных условиях. Добавка соляной кислоты приводит, вероятно, к изменению характера катодного процесса (вместо кислородной деполаризации, водородная деполаризация) и можно полагать, что достигаемое ускорение зависит от перенапряжения водорода на данном материале. Тем не менее этот метод может быть полезен в тех случаях, когда нужно отличить материал, в котором появилась склонность к растрескиванию в результате неправильной термической обработки, от такого же материала, но без этой склонности. Если зависимость между количеством выделившегося водорода от времени испытания выразить кривой, то в кривой для материала, склонного к растрескиванию, ускорение выделения водорода выражено резче, чем в случае несклонного к растрескиванию материала [85].

Добавка перекиси водорода не дает удовлетворительных результатов в связи с каталитическим разложением, которое она претерпевает в присут-

ствии тяжелых металлов, особенно меди. Сравнительные испытания склонности к растрескиванию между сплавами  $Al-Cu$  и  $Al-Mg$  в растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода, очевидно, не дают правильных результатов, так как, хотя в объеме состав раствора в обоих случаях и одинаковый, на поверхности этих двух сплавов он будет отличаться. Этот раствор не может считаться пригодным даже для сравнения двух медесодержащих сплавов, поскольку каталитическое разложение зависит от того, в каком состоянии медь находится в сплаве<sup>1</sup>.

Раствор, содержащий хлористый натрий и хромовокислый калий, не встречает таких возражений. Испытание в этом растворе было разработано в одной из ранних работ, выполненных в Нью-Кензингтоне. При таких испытаниях образцы с различной термической обработкой располагались по стойкости в том же порядке, как и при испытаниях в атмосферных условиях [78].

Так как основное назначение добавки соляной кислоты, перекиси водорода или хромовокислого калия заключается в стимулировании катодного процесса, благодаря чему (поскольку коррозионный процесс идет с катодным контролем) ускоряются анодный процесс и развитие процесса растрескивания, тех же результатов можно добиться (для некоторых целей это более удобно) анодной поляризацией образца от внешнего источника тока, пропускаемая через образец ток определенной силы. Если явлений пассивности нет, то при данной силе тока размеры анодного растворения металла, обусловленного этим током, для всех образцов будут одинаковыми. В то же время, если образец склонен к коррозионному растрескиванию, то растворение должно концентрироваться в трещинах, а в случае несклонного к растрескиванию образца оно произойдет по всей поверхности. Контактное взаимодействие образца с медной пластинкой (без применения внешнего источника тока), также вызывает ускорение растрескивания. Оба эти метода были использованы в Кембридже [87].

Расхождение между результатами, получавшимися в солевом растворе при добавлении в него в одном случае перекиси водорода, а в другом — соляной кислоты, были выявлены в работе Чэдвика со сплавами системы  $Al-Mg-Si$ ; расхождения же между результатами ускоренных испытаний и эксплуатационными данными подчеркиваются Паркером, который, к видимому, прав, заявляя, что такие испытания привели к неправильной точке зрения на данный вопрос [88].

Возражения против применения искусственных растворов при определении стойкости против коррозионного растрескивания, очевидно, имеют под собой большую почву, чем возражения против высоких напряжений, поскольку могут встретиться такие необычные условия, когда рабочее напряжение значительно превышает расчетное. Фактическое напряжение в изделии является суммой следующих слагаемых: 1) внутренние напряжения, обусловленные холодной обработкой исходного материала; 2) напряжения, возникающие в агрегате в результате допущенных небольших ошибок в размерах деталей или при неправильной разметке (например, отверстий под заклепки); 3) рабочие напряжения в нормальных условиях эксплуатации; 4) напряжения небольшой продолжительности, возникающие в необычных условиях и вызванные внезапным ускорением. Если все они являются напряжениями растяжения, то их сумма может оказаться близкой к пределу прочности или к пределу текучести. Поэтому желательно проводить испытания не только при небольших напряжениях, но и в области напряжений, доходящих до значения предела текучести (0,1%), так как следует думать,

<sup>1</sup> В недавно выполненной в Чикаго работе показано, что на сплавах, содержащих медь, концентрация перекиси водорода быстро падает во времени; чистый же алюминий не вызывает значительного уменьшения концентрации перекиси водорода [86].

что в большинстве конструкционных материалов в результате их клепки, чеканки, изгибания и др. могут создаваться местные напряжения, значительно превышающие их предел текучести [89].

Методы изучения коррозионного растрескивания при воздействии сероводорода (часто встречающегося на промыслах сернистой нефти) в лаборатории и в условиях эксплуатации описаны в работе [24].

Большой интерес представляет испытание, которым пользуются на авиационных заводах для проверки готовых авиационных деталей, заключающееся в том, что испытываемые детали с помощью автоматического устройства периодически погружаются в 3%-ный раствор хлористого натрия; изделие находится 10 мин. в жидкости и 50 мин. на воздухе. Испытание продолжается 33—45 недель. Существует мнение, что результаты такого испытания наиболее близко отвечают эксплуатационным данным [90].

### Прочие ссылки

Много данных приводится в трудах трех симпозиумов:

Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals (1944—45). (A. S. T. M. — A. I. M. E.).

Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys (Inst. Met. 1948).

Symposium on Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement, 1954. (Издано под редакцией В. Д. Робертсона; Wiley, New—York; Chapman and Hall London, 1956).

Lacombe P., Métaux, Corrosion, Industries 1956, 31, 337 (обзор механических и структурных факторов при коррозии в жидких средах).

F. Hiltbold, Schweiz. Arch. angew. Wiss. 1958, 24, 56. (Распределение напряжений в образце).

McClean, «Grain Boundaries in Metals». (Clarendon Press).

Труды конференции National Conference on the Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Cracking, April 2 and 3, 1959, (Metallurgical Society, A. I. M. E.).

D. K. Priest, J. Electrochem. Soc., 1959, 106, 358 (электрохимия коррозии в напряженном состоянии).

J. N. Wanklyn and D. Jones., Chem. and Ind (Lond.) 1958, p. 888 (коррозионное растрескивание нержавеющей стали).

J. G. Hines, T. P. Hoar, J. appl. Chem. 1958, 8, 764 (влияние анодной и катодной поляризации).

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. W. Perryman, J. Metals 1953, 5, 911.
2. R. B. Mears, R. H. Brown, Industr. Engng. Chem., 1941, 33, 1001, (в особенности стр. 1004).
3. F. Montariol, P. Albert, G. Chaudron, Comptes Rendus, 1952, 235, 477.
4. C. W. Roberts, Journ. Inst. Metals, 1952—53, 81, 301; K. Löhnberg, Journ. Inst. Metals, 1952—53, 81, 680. (Сравни R. Piontelli, F. Cremascoli, Z. Metallk. 1941, 33, 245; E. Andres, K. Löhnberg, Z. Metallk. 1941, 33, 208; 1942, 34, 73.
5. W. Wolf, Metall 1955, 9, 655.
6. E. Pelzel, Metall 1954, 8, 169.
7. G. Wyon, P. Lacombe, Phys. Soc. Conference on «Defects in Crystalline Solids», 1954, стр. 187.
8. H. T. Shirley, J. E. Truman, J. Iron St. Inst. 1952, 172, 377.
9. G. E. Speight, D. J. D. Unwin, Rep. Progr. appl. Chem. 1949, 34, 117; J. J. Heeger, J. L. Hamilton, Corrosion, 1955, 11, 22. См. также Chem. and Ind. (Lond.) 1950, стр. 427.
10. D. Warren, Corrosion 1959, 15, 221t; Сравни L. Smith, K. W. J. Bowen, J. Iron St. Inst. 1948, 158, 295; H. T. Shirley, J. Iron St. Inst. 1953, 174, 242.
11. M. Pruna, B. Le Boucher, P. Lacombe, Revue de l'Institut français du Pétrole et Annales des combustibles Liquides, 1951, 6, 145; особенно фиг. 18. Также P. Lacombe Métaux, Corrosion et Industries, 1956, 31, 337. (Метод электрополировки описан в работе U. R. Evans, D. Whittham, J. Electrodep. tech. Soc., 1946—47, 22, 24).

12. C. Sykes, J. Inst. Met., 1955—56, 84, 287, особенно фиг. 3 на Plate XLVII.
13. E. J. Heeley, A. T. Little, J. Iron St. Inst. 1956, 182, 241.
14. E. Langer, J. Inst. Met. 1955—56, 84, 471.
15. F. A. Champion, J. Inst. Met. 1954—55, 83, 385, 554.
16. M. Hansen, J. Inst. Met. 1939, 64, 77.
17. G. J. Metcalfe, J. Inst. Met. 1946, 72, 487.
18. E. C. W. Perryman, S. E. Hadden, J. Inst. Met. 1950, 77, 207 (в особенности стр. 216).
19. H. K. Farmer, U. R. Evans, J. Inst. Met. 1955—56, 84, 413. Plate LXVII.
20. A. Robillard, P. Lacombe, Comptes Rendus, 1954, 238, 1814.
21. M. L. V. Gayler, J. Inst. Met. 1946, 72, 243 (в особенности стр. 247).
22. Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов, Korrosion u. Metallsch., 1932, 8, 197; 1937, 13, 114; 1939, 15, 157.
23. E. H. Dix, Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. 1940, 137, 11 (см. также E. H. Dix, H. H. Richardson, там же 1926, 73, 560); R. B. Meears, R. H. Brown, E. H. Dix, «Symposium on Stress-corrosion Cracking of Metals», 1944—45, 323 (A. I. M. E. — A. S. T. M.).
24. J. P. Fraser, G. G. Eldredge, R. S. Treseder, Corrosion, 1958, 14, 517t.
25. C. E. Edeleanu, J. Inst. Met. 1951—52, 80, 187 (в особенности стр. 189).
26. P. T. Gilbert, S. E. Hadden, J. Inst. Met., 1950, 77, 237 (в особенности стр. 242).
27. E. W. Colbeck, S. H. Smith, L. Powell, Proc. Inst. mech. Engrs., 1943, 149, 63; U. R. Evans p. 89.
28. M. Whittaker, Metal Ind. (London), 1952, 80, 263.
29. P. Brenner, Z. Metallk., 1953, 44, 85 (в особенности фиг. 7, 8 и 10).
30. R. N. Hooker, J. L. Waismann, Corrosion 1954, 10, 325.
31. M. Paganelli, Alluminio, 1955, 24, 335.
32. W. D. Robertson, Trans. Amer. Inst. met. Engrs., 1946, 166, 216.
33. O. Lissner, Z. Metallk., 1952, 43, 147.
34. U. R. Evans, «Corrosion; a Symposium», 1955—56, стр. 143 (в особенности стр. 164), University of Melbourne.
35. E. H. Dix, Trans. Amer. Soc. Metals, 1945, 35, 130; 1950, 42, 1057 (особенно стр. 1105, 1112, 1121, 1124); J. A. Nock, Metals and Alloys, 1944, 20, 922; W. L. Fink, J. A. Nock, M. A. Hobbs, Iron Age 1945, 156, Nov. 1, 64.
36. H. E. Arblaster, P. F. F. Thompson, «Corrosion: a Symposium» (University of Melbourne), 1955—56, p. 379 (в особенности стр. 392).
37. M. Cook, R. Chadwick, N. B. Muir, J. Inst. Met., 1951, 79, 293; R. Chadwick, N. B. Muir, H. B. Grainger, J. Inst. Met., 1956—57, 85, 161, а также дискуссия по статье: H. K. Farmer (85, стр. 542), P. R. Sperry (стр. 543), W. M. Doyle (стр. 542), C. Smith (стр. 539) и ответ авторов (стр. 544).
38. J. Hérenghuel, Rev. Métallurg., 1947, 44, 77.
39. H. Sutton, Частное сообщение 29 апреля 1958 г.
40. E. A. G. Liddiard, W. A. Bell, J. Inst. Met. 1953—54, 82, 426 (в особенности табл. 2, стр. 428).
41. E. A. G. Liddiard, Частное сообщение 24 ноября 1955 г.
42. B. Tate, Chem. and Ind. (London), 1957, p. 506.
43. G. J. Metcalfe, J. Inst. Met., 1952—53, 81, 269; см. также ссылку 40.
44. H. Vosskühler, Werkst. u. Korrosion 1950, 1, 143, 179, 310, 357; см. также F. Bollenrath, W. Bungardt, Z. Metallk., 1942, 34, 160.
45. T. P. Hoar, J. G. Hines, J. Iron St. Inst., 1956, 182, 124; 1956, 184, 166 (первая статья переведена в сборнике Коррозия металлов, 3, ИЛ, Москва, 1957, стр. 226); C. Edeleanu, J. Iron St. Inst., 1953, 173, 140; M. F. Baldy, R. C. Bowden, Corrosion, 1955, 11, 417t; H. H. Uhlig, A. White, J. Lincoln, Acta Met., 1957, 5, 473; J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 325; K. W. Leu, J. N. Helle, Corrosion 1958, 14, 249t.
46. W. G. Renshaw, Corrosion 1956, 12, 477t.
47. H. R. Copson, C. F. Cheng, Corrosion 1957, 13, 397t.
48. W. L. Williams, Corrosion 1957, 13, 539t.
49. C. Edeleanu, P. P. Snowden, J. Iron St. Inst. 1957, 186, 406.
50. D. K. Priest, F. H. Beck, M. G. Fontana, Trans. Amer. Soc. Met., 1955, 47, 473 и дискуссия по статье, стр. 487.
51. R. E. Reed-Hill, W. D. Robertson, Acta Met., 1957, 5, 728 (в особенности фиг. 3, стр. 730).
52. M. Smialowsky, E. Gasior, C. Bieniosek, Bull. Acad. Polonaise des Sciences et des Lettres 1950, Vol. 1, No. 2, Supplement.
53. R. N. Parkins, J. Iron St. Inst. 1952, 172, 149; F. H. Keating, Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys, 1948, p. 321 (Inst. Met.); U. R. Evans (данные по работе Вустера и Нокколдса), J. Iron St. Inst., 1941, 143, 159; E. Herzog, Métaux et Corros. 1949, 24, 29; J. Iron St. Inst. 1953, 174, 140; J. T. Waber, H. J. McDonald, B. Longtin, J. Welding, 1945, 24, 268 S. По вопросу щелочной хрупкости при выщелачивании оксидов — F. A. Champion, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, pp. 71, 967.
54. Trans. Instn. Gas Engrs., 1951—52, 101, 305; Instn. Gas Engrs., Copyright Pub. 517



- (1957); C. E. Pearson, R. N. Parkins, *Welding Research* 1949, 3, 95 r.; *Gas Journal* 1957, Nov. 27, p. 464.
55. R. N. Parkins, *British Welding J.*, 1955, 2, 495; K. Wellinger, F. Eichhorn, F. Löffler, *Schweissen u. Schneiden* 1955, 7, 7; H. G. Kurz, *Schweissen u. Schneiden* 1955, 7, 291; W. Liebig, *Schweissen u. Schneiden*, 1955, 7, 355.
56. E. H. Dix, *Trans. Amer. Inst. Met. Engrs.*, 1940, 137, 11; R. B. Mears, R. H. Brown, E. H. Dix, *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals (A. S. T. M. — A. I. M. E.)* 1944—45, 323 (в особенности стр. 325).
57. R. Bakish, W. D. Robertson, *Acta Met.*, 1955, 3, 513; 1956, 4, 342; *J. Electrochem. Soc.*, 1956, 103, 320.
58. L. Graf, *Metallforschung* 1947, 2, 193, 207; *Z. Metallk.*, 1949, 40, 275; L. Graf, J. Budke, *Z. Metallk.*, 1955, 46, 378; L. Graf, K. Matthaes, *Werkst. u. Korrosion* 1957, 8, 261, 329.
59. H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, 1957, 61, 276; *Werkst. u. Korrosion* 1957, 8, 394; также частное сообщение 16 декабря 1957.
60. J. Duflot, *Rev. Metallurg.*, 1952, 49, 35.
61. L. Graf, *Metallforschung* 1947, 2, 193.
62. H. L. Logan, *Bur. Stand. J. Res.*, 1952, 48, 99; сравни J. C. Chaston, *Nature* 1948, 161, 891.
63. U. R. Evans, *J. Inst. Met.*, 1925, 33, 27 (в особенности стр. 31).
64. H. Moore, S. Beckinsale, C. E. Mallinson, *J. Inst. Met.*, 1920, 23, 225; 1921, 25, 35; 1922, 27, 149; 1923, 29, 285.
65. G. Edmunds, E. A. Anderson, R. K. Waring, *Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals 1944—45*, p. 7 (A. S. T. M. — A. I. M. E.).
66. P. E. Halstead, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, p. 1133; A. H. Goodger, частное сообщение 1 июня 1959 г.
67. В. В. Скорчеллетти, В. А. Титова, *Журнал прикладной химии*, 1953, 26, 41.
68. H. Steinle, *Metall* 1955, 9, 492.
69. A. R. Bailey, S. Morris, A. J. K. Wiesiolek, *Metal Ind. (Lond.)* 1953, 83, 497; A. R. Bailey, W. H. Lowther, *Metal Ind. (Lond.)*, 1954, 85, 126; A. R. Bailey, C. Robins, *Rev. Metallurg.*, 1956, 53, 105; E. C. Perryman W., *J. Inst. Met.*, 1954—55, 83, 369; обзор вопроса дан в статье M. E. Whitaker, *Metallurgia* 1948, 39, 71, 66.
70. T. A. Read, J. B. Reed, H. Rosenthal, *Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals 1944—45*, p. 90 (в особенности фиг. 1) (A. S. T. M.—A. I. M. E.); F. Aebi, *Z. Metallk.*, 1956, 47, 421.
71. C. Breckon, P. T. Gilbert, *Metal Ind. (Lond.)* 1958, 93, 114.
72. S. Harper, *J. Inst. Met.*, 1956—57, 85, 415.
73. J. R. Mangin, *Диссертация*, Цюрих; аннотация в *Stahl u. Eisen*, 1954, 74, 1615.
74. M. A. Streicher, *Amer. Soc. Test. Mater. Bull.*, April 1958, No. 229, p. 77.
75. H. T. Shirley, J. E. Truman, *J. Iron St. Inst.* 1952, 171, 354; *J. appl. Chem.* 1954, 4, 273.
76. M. A. Streicher, *Werkst. u. Korrosion*, 1954, 5, 363.
77. A. W. Dana, W. B. DeLong, *Corrosion*, 1956, 12, 309t.
78. G. F. Sager, R. H. Brown, R. B. Mears, *Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals, 1944—45*, p. 255 (A. S. T. M.—A. I. M. E.).
79. H. P. Godard, J. F. Harwood, *Corrosion*, 1955, 11, 93t.
80. H. K. Farmer, частное сообщение 2 июня 1957 г.
81. A. E. Schuetz, W. D. Robertson, *Corrosion* 1957, 13, 437t (в особенности стр. 442t).
82. O. Schaeber, *Z. Metallk.*, 1940, 32, 210; F. Bollenrath, W. Bungarth, *Z. Metallk.*, 1942, 34, 160.
83. J. P. Fraser, G. G. Eldredge, R. S. Treseder, *Corrosion*, 1958, 14, 517t, 524t.
84. G. Schikorr, G. Wassermann, *Z. Metallk.*, 1949, 40, 201.
85. T. Marshall, G. J. Schafer, H. J. Todd, *J. appl. Chem.*, 1958, 8, 303; 1959, 9, 38.
86. W. H. Colner, H. T. Francis, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, 105, 377 (в особенности стр. 378).
87. D. Whittham, *диссертация* 1948 г., H. K. Farmer, *диссертация*, 1955.
88. R. Chadwick, N. B. Muir, H. B. Grainger, *J. Inst. Met.*, 1953—54, 82, 75; R. T. Parker, *J. Inst. Met.*, 1951, 79, 482; I. G. Slater, *J. Inst. Met.*, 1951, 79, 483.
89. E. A. G. Liddiard, *J. Inst. Met.*, 1954—55, 83, 555.
90. R. N. Hooker, J. L. Waismann, *Corrosion* 1954, 10, 325.

## ГЛАВА XVII

### КОРРОЗИОННАЯ УСТАЛОСТЬ

#### ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ УСТАЛОСТЬЮ, КОРРОЗИОННОЙ УСТАЛОСТЬЮ И КОРРОЗИОННЫМ РАСТРЕСКИВАНИЕМ

**Коррозионное растрескивание и коррозионная усталость.** Явление коррозионного растрескивания, связанное с непрерывным одновременным действием растягивающего усилия и коррозионной среды, наблюдается лишь у некоторых материалов, причем обычно у сплавов, подвергавшихся неправильной термической обработке. Коррозионная же усталость, связанная с одновременным действием знакопеременного или пульсирующего напряжения<sup>1</sup> и коррозионной среды, может иметь место почти в любом материале, подверженном коррозии. Иногда считают, что эти два вида сопряженного действия напряжения и коррозионной среды отличаются между собой по характеру получающегося излома, т. е., что коррозионное растрескивание имеет межкристаллитный характер, а разрушение от коррозионной усталости — транскристаллитный. Но это не всегда справедливо: в случае магниевых сплавов, а также нержавеющей стали в концентрированном растворе хлористого магния коррозионное растрескивание преимущественно имеет транскристаллитный характер (хотя в первом случае после некоторых режимов термообработки оно может быть межкристаллитным, а во втором — на небольшой части пути трещины могут следовать по границам зерен). Коррозионная же усталость свинца, по-видимому, имеет межкристаллитный характер. Даже у стали, хотя трещины в ней преимущественно проходят внутри кристаллитов, на небольшом отрезке пути они могут идти по границам зерен; это имеет место, если границы зерен находятся на пути развития трещин [1].

Различие между коррозионным растрескиванием и коррозионной усталостью не такое резкое, как иногда считают. В практических условиях напряжение часто колеблется около такого среднего значения, которое не равно нулю; поэтому в заводских лабораториях коррозионные испытания иногда производятся именно при таких условиях действия напряжения. Эти условия эквивалентны симметричному знакопеременному напряжению, на которое наложено постоянное растягивающее напряжение, здесь мы имеем промежуточный случай между коррозионной усталостью и коррозионным растрескиванием.

<sup>1</sup> Гоулд дает следующие определения различных видов напряжения:

1. Знакопеременным называется напряжение, знак которого меняется от положительного (растягивающего) до отрицательного (сжимающего).

2. Симметричное знакопеременное напряжение представляет особый случай переменного напряжения, когда максимальные значения напряжений противоположных знаков равны.

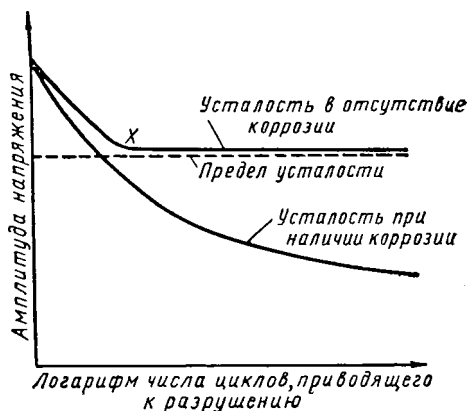
3. Пульсирующим называется циклически меняющееся напряжение, не меняющее своего знака.

4. Под повторяющимся напряжением понимают особый случай пульсирующего напряжения, когда одно из граничных напряжений равняется нулю.

**Усталость в отсутствие коррозионной среды.** Рассмотрим металлический образец, на который действуют знакопеременные напряжения в отсутствие коррозионного влияния. При напряжениях ниже определенного значения (называемого пределом усталости), которое часто бывает равным примерно половине предела прочности при растяжении, серьезного изменения в материале не происходит; лишь в начальной стадии испытания в некоторых зернах может наблюдаться скольжение пачек плоскостей, затем же напряжение вызывает только упругую деформацию без значительного выделения тепла. Однако при напряжениях выше предела усталости на некоторых плоскостях скольжения постепенно образуются раковинки, соединение этих раковинок приводит к созданию трещины. Зависимость времени до разрушения от напряжения обычно изображается кривой; пример такой кривой показан на фиг. 108, где на оси абсцисс отложен логарифм числа циклов, вызывающего разрушение материала.

Характер перегиба в точке X (резкий или более или менее плавный) не определен. Кроме того, нет четкого ответа на вопрос о том, является ли срок службы металла, работающего со знакопеременной нагрузкой при напряжениях ниже предела усталости, бесконечным или просто в этих условиях вероятность разрушения на протяжении достаточно длительного отрезка времени становится крайне незначительной; это по существу означало бы, что истинного предела усталости не существует. Причина распространенных в настоящее время сомнений заключается в отсутствии хорошей сходимости результатов параллельных опытов при определении предела усталости, проводившихся на аналогичных образцах в одинаковых условиях. Чтобы разрешить эти весьма важные вопросы, требуется провести очень большое количество длительных опытов.

**Влияние окисления или коррозионной среды.** Каков бы ни был ответ на вопрос о существовании истинного предела усталости в отсутствие коррозионной среды, совершенно ясно, что при воздействии на металл коррозионной среды никакого предела не существует; этот факт отображен на нижней кривой фиг. 108; разрушение может произойти даже в том случае, если на металл непрерывно действуют переменные напряжения небольшой величины, только для этого потребуется длительное время. К тому же при испытаниях многих цветных металлов на усталость, проводившихся на воздухе, т. е. в среде, которая не считается для этих металлов коррозионно-активной, получаются такие же ниспадающие кривые, из которых видно, что разрушение происходит и при низких напряжениях, если продолжительность испытания достаточно большая. По существу обычное испытание на усталость, проводящееся на воздухе, является испытанием на коррозионную усталость в условиях воздействия коррозионной среды малой активности; в связи с этим было много рассуждений на тему о том, не обнаружится ли у цветных металлов предел усталости, если испытания проводить при полном отсутствии влияния химических веществ, вроде сернистого газа, водяного пара и кислорода. Несомненно, что решение всех этих сомнений потребовало бы очень длительных испытаний, продолжительность же выполненных до сего времени испытаний для большинства материалов была недостаточной. Однако в случае испытания алюминия и его сплава, содержащего



Фиг. 108. Разрушение при знакопеременном напряжении в присутствии и в отсутствие коррозионного воздействия.

7% магния кривые, полученные при очень длительных испытаниях, дают основание полагать, что этот предел действительно существует [2]. Было бы желательно такую работу повторить и расширить, причем в качестве объектов исследования использовать не только алюминий и его сплавы, но и другие металлы.

Вполне вероятно, что во многих случаях результаты будут отрицательными, т. е. покажут отсутствие у некоторых цветных металлов предела усталости, даже если никакого коррозионного воздействия на металл нет; дальнейшая работа может также показать, что и в случае железных сплавов, у которых, как в настоящее время обычно считают, предел усталости существует, он представляет собой просто границу той области напряжений, ниже которой время, требующееся для разрушения, настолько велико, что считаться с возможностью разрушения излишне. В тех случаях, когда предел усталости не существует (сюда входят все случаи коррозионной усталости), удобно говорить о пределе выносливости — максимальном циклическом напряжении, которое материал может выдержать, не разрушаясь в течение определенного числа циклов; это число всегда должно оговариваться; иногда в качестве стандартной продолжительности испытания принимают  $5 \times 10^7$  циклов.

Гоу и Сопвис показали, что при испытаниях в условиях вакуума или атмосферы инертного газа, когда влияние коррозионной среды сведено до минимума, пределы выносливости больше, чем при испытаниях в атмосфере воздуха; в случае латуни типа 70/30 в условиях неполного вакуума этот предел был выше на 26%.

В работе Томпсона было обнаружено, что сопротивление усталости меди увеличивается, если испытания проводятся в атмосфере азота, а в исследованиях Уодсворса наблюдалось большое увеличение этого сопротивления при испытаниях в условиях высокого вакуума [3].

Однако следует отметить, что образцы меди и некоторых ее сплавов, смачиваемые водой, иногда лучше сопротивляются усталости, чем образцы, испытываемые на воздухе, несмотря на вероятность коррозии мокрого образца в таких условиях. Это явление наблюдалось несколькими исследователями. Объяснить его можно просто тем, что вода охлаждает образец; благоприятное влияние воды наблюдается главным образом при высоких напряжениях, т. е., когда время до усталостного разрушения было бы в любом случае слишком непродолжительным, чтобы коррозия могла сильно повлиять на результаты испытания. На титане, обладающем высокой стойкостью к коррозионной усталости, наблюдается аналогичный эффект: кривая, полученная при испытаниях в дистиллированной воде, лежит выше кривой, полученной при испытаниях на воздухе. Это, по-видимому, объясняется охлаждением образцов водой [4].

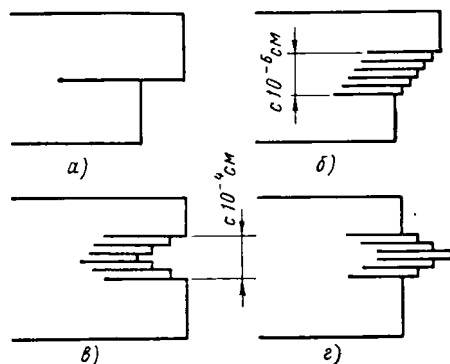
**Механизм усталости в отсутствие коррозионной среды.** Если образец с плоской поверхностью подвергнуть действию небольшого растягивающего напряжения, то деформация произойдет путем скольжения плоскостей (стр. 344), причем скольжение внутри какого-нибудь зерна может создать то, что выглядит при небольшом увеличении под микроскопом в виде отдельного выступа, в электронном же микроскопе видна серия очень маленьких ступенек, расположенных близко друг к другу (фиг. 109) [5].

Если такой же образец подвергнуть действию знакопеременного напряжения, то можно было бы ожидать, что скольжение будет происходить поочередно: то в одном направлении, то в противоположном на тех же плоскостях, так что серьезные изменения не должны происходить. В идеальном материале, не имеющем дефектов, кроме дислокаций (без которых процесс скольжения не осуществился бы), это действительно могло бы случиться; в массе металла вместо скапливания дислокаций на границах зерен (как это имеет место при постоянном растягивающем напряжении) дислокации

двигались бы взад и вперед по зерну; никакого нового эффекта при этом не наблюдалось бы.

Однако, насколько мы знаем металл, трудно ожидать что-либо подобное. Любая шероховатость, развивающаяся на плоскости скольжения, должна увеличиваться, так как она мешает гладкому скольжению и, следовательно, способствует образованию еще большей шероховатости. Неудивительно; что линии скольжения, появляющиеся на зернах (по плоскостям с плотной атомной упаковкой, расположенным под углом приблизительно в  $45^\circ$  к оси напряжений), имеют тенденцию к постепенному утолщению. Это утолщение происходит вследствие развития скольжения на новых близко расположенных плоскостях, параллельных первоначальным. По-видимому, плоскости, на которых процесс скольжения происходил в первую очередь, становятся шероховатыми и вследствие этого или по другим причинам не пригодными для того, чтобы по ним шло скольжение; в результате скольжение или должно прекратиться, или идти на новых плоскостях.

Раньше или позже настанет время, когда будут использованы плоскости, наиболее пригодные для гладкого скольжения без разрушения. Возникает вопрос, что произойдет дальше—заменился ли скольжение, идущее поочередно в двух противоположных направлениях, на упругую деформацию также в двух направлениях или начнется разрушение. Работа, требующаяся для осуществления относительного движения, вызывающего



Фиг. 109. Деформация металла при растягивающих напряжениях:

а—выступ, образовавшийся в результате статического скольжения, наблюдаемый в оптическом микроскопе при малом увеличении; б—то же самое, но при рассмотрении с помощью электронного микроскопа; в—контур надреза; г—контур пика, образовавшегося в результате усталости (Вуд).

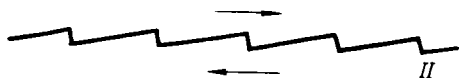
разделение на две части, больше, чем для осуществления гладкого движения дислокаций, характерного для идеального скольжения (на которое, как отмечалось на стр. 345, требуется затрата лишь небольшой работы), поэтому ясно, что начало растрескивания произойдет лишь при относительно высоких напряжениях. При амплитуде симметричных знакопеременных напряжений ниже определенной (соответствующей пределу усталости) будет происходить лишь упругая деформация, не приводящая к разрушению. При более высоких напряжениях, если появляется трещина даже ничтожнейших (пусть атомных) размеров, имеются благоприятные условия для ее развития вследствие концентрации напряжений. Таким образом, развитие трещины, начинающееся медленно, будет самоускоряться; согласно взгляду одной школы исследователей увеличение количества трещин должно подчиняться правилу сложных процентов<sup>1</sup>. Если напряжение недостаточно для образования трещины (а требуемое для этого напряжение может меняться от образца к образцу), то скольжение прекратится и характер деформации перейдет в упругий; с этого момента дальнейших повреждений (пластического характера) металл претерпевать не будет; тепло, выделяемое за один цикл изменения напряжения, будет очень небольшим, так что требующаяся в идеальных условиях энергия ничтожна, об этом говорит очень узкая петля гистерезиса; следовательно, ниже предела усталости время до разрушения должно быть очень большим, а, по мнению некоторых, — безграничным. Вероятный

<sup>1</sup> Однако известны случаи, когда трещины, образованные в начале испытания на усталость, далее не развиваются. Условия развития трещин рассматриваются в статье Харриса («Metallurgia», 1958, 57, 193).

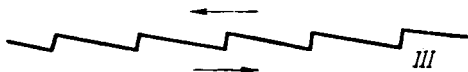
механизм, по которому изменение, вызываемое скольжением, препятствует дальнейшему скольжению, хорошо иллюстрируется эффектом выдавливания, наблюдавшимся Форсисом. Крайне неправдоподобно, чтобы неровность, образующаяся на плоскости скольжения, имела симметричную форму, вроде показанной:



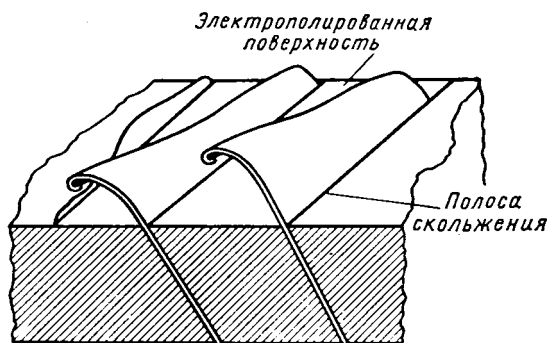
Скорее можно ожидать, что она примет вид,



который снизит сопротивление относительно движению в указанном направлении. В таких условиях она, действуя как храповик, должна препятствовать скольжению в обратном направлении; следовательно, скольжение должно будет идти по другой плоскости, где «зубья пилы» наклонены в обратном направлении:



Если мы будем рассматривать плоскости, наиболее пригодные для движения в двух направлениях, как две параллельные полосы, то тонкий слой материала, расположенный между этими полосами, при наложении знакопеременных напряжений должен полностью передвинуться в одном направлении и выдавиться на свободную поверхность в виде ленты (фиг. 110). Форсис



Фиг. 110. Выдавливание полосы скольжения (Форсис).

наблюдал такие выступающие из поверхности ленты толщиной менее 0,1 мк. Он получил этот эффект на дисперсионно твердеющих сплавах, способных к местному разупрочнению при избыточном старении, а также на нелегированном металле в нагартованном состоянии. Томпсон же наблюдал это явление на меди, отожженной в вакууме. Вуд также получил этот эффект на отожженном металле и изучал его, фотографируя различные стадии процесса. Полученные

результаты привели его к выводу, что механизм явления выдавливания действительно похож на действие храповика, в общих чертах изложенное выше. Действие храповика должно не только приводить к выдавливанию на одном конце ленты, но также и к образованию мельчайших трещинок на другом. Такие эффекты на меди изучал Халл, которому удалось наблюдать их на очень ранней стадии (время от начала испытания меньше одной сотой от времени до разрушения). Он полагает, что эти трещинки вполне могут представлять собой начало усталостных трещин. Его работа также согласуется с мнением, что местное разупрочнение не является необходимым фактором при выдавливании [6]. Однако, как показали опыты Форсиса, процесс выдавливания в случае сплава, упрочненного с помощью старения или нагартовки, усиливается, если на отдельных участках сплава имеет место разупрочнение. Причина такого поведения, по-видимому, заключается

в том, что если процесс выдавливания ограничен несколькими участками, на которых имеет место разупрочнение, то скорость выдавливания при прочих равных условиях, должна быть значительно большей [7].

**Механизм коррозионной усталости.** Особое значение придается тому факту, что коррозия в металле с неупорядоченной структурой происходит быстрее, чем в металле с идеальной структурой; коррозия также более быстро происходит при повышенных температурах, чем при низких. Можно утверждать с очень большой долей вероятности, что в процессе «уствания» на плоскостях скольжения должны иметься и неупорядоченная структура, и высокая температура. Неудивительно, что в области напряжений, вызывающих в отсутствие коррозионной среды практически только упругую деформацию, при наличии коррозионного воздействия, разрушающего блокирующий материал, движение в противоположных направлениях продолжается, приводя, в конце концов, к образованию трещин. В противном случае блокирующий материал тормозил бы скольжение и вместо него имела бы место упругая деформация.

Таким образом, коррозионная усталость может быть связана или с неупорядоченностью структуры материала, создаваемой циклическим напряжением, или с быстрым относительным движением атомов (которое при условии беспорядочности движения, может рассматриваться просто как местное повышение температуры; но оно может способствовать воздействию еще сильнее, если ускорение движения происходит преимущественно в определенных направлениях).

Различие между этими двумя теориями носит принципиальный характер.

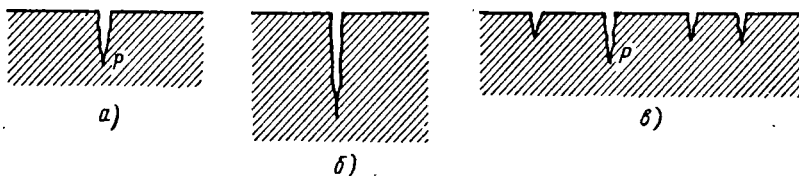
По первой теории — преимущественное протекание коррозии в определенных зонах металла связывается с потенциальной энергией, а по второй — с кинетической энергией. Чтобы разобраться в этих вопросах, Уитвам провел исследование на двух сериях образцов. Одна серия была подвергнута последовательно двум испытаниям: сначала на усталость в отсутствие коррозионной среды, а затем в условиях воздействия коррозионной среды. Вторая серия образцов подвергалась испытанию только в условиях воздействия коррозионной среды, минуя первую стадию (усталость без коррозионного воздействия). Если бы основной причиной являлось наличие неупорядоченной структуры в металле, то у первой серии образцов потребовалось бы значительно меньшее время до разрушения, чем у образцов второй серии. В действительности же существенного различия не было обнаружено и можно было сделать вывод, что сокращение времени до разрушения имеет место в том случае, когда химическое воздействие происходит одновременно с действием переменного напряжения [8].

**Особенности растрескивания, создаваемого различными путями.** Трещины, возникающие в результате усталости в отсутствие коррозионной среды, коррозионной усталости и коррозии под напряжением, имеют свои специфические особенности, которыми часто пользуются при определении причин поломок в практических условиях. Имея в виду то, что «нет правила без исключений», можно пользоваться следующими положениями, сформулированными Гоулдом.

*Усталость в отсутствие коррозионного воздействия* вызывает образование единичных трещин, большей частью транскристаллитных; на нетравленной поверхности их толщина очень незначительна, а на травленной они становятся широкими, так как травлению подвергается и смежный деформированный материал (плоскости скольжения); трещины остроконечные.

*Коррозионная усталость* создает трещины в большинстве случаев транскристаллитные; обычно возникают семейства трещин. По мере развития процесса они растут вширь, часто разветвляясь.

В результате *коррозионного растрескивания* образуются обычно разветвляющиеся межкристаллитные трещины с заостренными концами, но на некоторых материалах (особенно на нержавеющей стали) трещины имеют транскристаллитный характер, причем их края при рассмотрении металлографических микрошлифов также могут быть довольно сильно заостренными. Как правило, трещины, образующиеся при коррозионном растрескивании (в особенности если коррозионной средой является каустическая сода), отличаются от других своими разветвлениями и острыми концами; при рассмотрении шлифов их легко отличить от затупленных краев трещин коррозионной усталости. Это подчеркивают Коттелл в связи со щелочной хрупкостью котлов, а также Чемпион при обсуждении вопроса обработки боксита в каустической соде. Гоулд полагает, что и трещины коррозионной усталости оказались бы остроконечными, если бы их можно было проследить до самого



Фиг. 111. Появление трещин в результате коррозионной усталости:

*а* — начальная стадия образования усталостных трещин на воздухе или в коррозионно-активной среде; *б* — более поздняя стадия — на воздухе; *в* — более поздняя стадия — в коррозионно-активной среде.

конца, но конечная часть трещин часто располагается вне плоскости шлифа. Возможно, что это и так, тем не менее, «притупленность» трещин, видимая на микрошлифах, приготовленных общепринятым способом, обычно рассматривается как ценное доказательство процесса коррозионной усталости. Микрофотографии Коттелла, относящиеся к случаям растрескивания в котлах, подчеркивают разницу между: *а*) тупоконечными трещинами, создаваемыми коррозионной усталостью, и *б*) резко разветвленными межкристаллитными трещинами, образовавшимися в результате щелочного растрескивания (коррозионное растрескивание). Он пишет: «Можно было предполагать, что исследование значительного числа образцов должно привести к обнаружению трещин промежуточных типов, но мне они никогда не попадались. Единственной довольно часто встречающейся особенностью, которая могла бы говорить о промежуточном характере трещин, было наличие по бокам трещин типа *а*) и также следов трещин типа *б*)» [9].

Некоторые авторы рассматривают расширение трещин у устья как важную характерную черту коррозионной усталости. Однако следует особо отметить, что форма трещин сильно зависит от условий их образования; например, усталостные трещины, образующиеся в меди на воздухе, имеют тенденцию при высоких напряжениях проходить между кристаллитами, а при низких напряжениях — через кристаллиты; в промежуточной области напряжений наблюдаются оба типа трещин [10]<sup>1</sup>.

Причины коррозионного растрескивания рассматривались в главе XVI; здесь же мы обсудим причины различия между формой чисто усталостных трещин и трещин, возникающих в результате коррозионной усталости. Предположим, что одна трещина достигла состояния, изображенного на фиг. 111, *а*. Если имеет место усталость без коррозионного воздействия, то именно эта трещина продолжит свое развитие, а новые трещины образо-

<sup>1</sup> Фармери отмечает, что на некоторых сплавах Al—Zn—Mg усталостные трещины, образующиеся на воздухе, также имеют при низких напряжениях транскристаллитный, а при высоких — межкристаллитный характер.



вываться не будут, поскольку в  $R$  напряжение будет значительно больше, чем на других участках; поэтому в дальнейшем мы видим длинную единичную трещину, изображенную на фиг. 111, б. Однако, если имеет место коррозионная усталость, электрический ток должен идти между наружной поверхностью (катод), на которой кислород может пополняться, и концом трещины (анод), имеющим искаженное строение; этот ток способствует переходу анодного участка в раствор в виде ионов. Сочетание большого катода и маленького анода создает, как обычно, условия для очень интенсивного разрушения. Однако ясно, что по мере удлинения трещины сопротивление жидкости постепенно увеличивается; поэтому, рано или поздно, реакция на конце первоначальной трещины не сможет идти с той скоростью, с которой может протекать катодная реакция на наружной поверхности и неизбежно начнут развиваться новые трещины коррозионной усталости. Таким образом возникают семейства трещин (фиг. 111, в). В положении, изображенном на фиг. 111, в, концентрация напряжений на концах многочисленных трещин значительно меньше, чем на конце единичной трещины (фиг. 111, а), что объясняет некоторые результаты Симнада (стр. 658). Концентрация напряжений, создающаяся на концах трещин, и ее размеры в различных случаях могут быть изучены с помощью оптических методов; в пластичном материале вырезают щели необходимой формы, изображающие трещины, и на него накладывают напряжение. При рассмотрении образца в поляризованном свете можно выяснить распределение напряжения по полосам различной окраски; такие наблюдения говорят о том, что при наличии семейства трещин концентрация напряжений меньше, чем в случае отдельной трещины.

### СЛУЧАИ КОРРОЗИОННОЙ УСТАЛОСТИ

Явление коррозионной усталости обнаружил во время первой мировой войны Хэй, пытаясь дать объяснение частым случаям выхода из строя буксирных тросов подводных тралов, которые, находясь в морской воде, непрерывно подвергались вибрации [11]. Между 1926 и 1930 гг. (время от времени и после этого) Мак-Адам на Военно-морской инженерной экспериментальной станции Соединенных Штатов Америки провел серию исследований по этому вопросу; хороший обзор этих исследований составили Гоу и Дорей [12]. Работы Мак-Адама показали опасность применения некоторых легированных сталей взамен углеродистых в условиях воздействия переменных напряжений, если нет уверенности, что эти стали надежно защищены от коррозии. Хорошо известно, что введением легирующих добавок можно добиться большого увеличения прочности; легирование также значительно улучшает сопротивление усталости в отсутствие коррозионной среды, однако в отношении коррозионной усталости большинство легированных сталей ведет себя не лучше, а иногда даже хуже, чем малоуглеродистая сталь.

Например, сравнение стали, содержащей 1,5% Ni, 0,73% Cr и 0,28% C, с простой углеродистой сталью, содержащей 0,16% углерода (закаленной и отпущенной), показывает, что пределы прочности у них соответственно равны 96,1 и 45,4 кг/мм<sup>2</sup>, тогда как при испытании на усталость в отсутствие коррозионной среды при базе в  $5 \times 10^7$  циклов разрушающие напряжения равнялись  $\pm 47,0$  и  $\pm 24,8$  кг/мм<sup>2</sup>. Таким образом, в обоих случаях, введение легирующих добавок увеличивает прочность примерно в 2 раза. Однако при аналогичных испытаниях в пресной воде усталостное разрушение происходит при напряжениях  $\pm 11,6$  и  $\pm 13,8$  кг/мм<sup>2</sup> соответственно, т. е. легированная сталь несколько уступает углеродистой; в морской воде значения выносливости равны 6,2 и 9,6 кг/мм<sup>2</sup>. Эти, а также другие измерения показывают, что легирование, обеспечивающее высокую механическую прочность, может оказаться несостоятельным в отношении выносливости против коррозионной усталости.

Однако, лучшие результаты могут быть получены на материалах, обладающих стойкостью против коррозии в отсутствие напряжения. Нержавеющая сталь с 14% Cr (нержавеющая ножевая сталь), у которой предел прочности и предел усталости в отсутствие коррозионного воздействия ниже, чем у только что упомянувшейся легированной стали, — значительно более стойка против коррозионной усталости; циклическое напряжение, при котором сталь с 14% хрома разрушается (при вышеупомянутом числе циклов) как в пресной, так и в морской воде равняется  $24,8 \text{ кг/мм}^2$ , у монель-металла эти напряжения равны  $18 \text{ кг/мм}^2$  в пресной и  $19,4 \text{ кг/мм}^2$  в морской воде. Вызывает удивление, что в морской воде сопротивление коррозионной усталости выше, чем в пресной.

Когда в 1932 г. Гоу опубликовал обзор работ Мак-Адама, стало ясно, что выход из строя морских гребных валов и рулей, рулевых ребер и осей автомашин, котлов и перегревательных трубок, валов насосов, штоков и многих других деталей происходил в результате коррозионной усталости. В настоящее время серьезные проблемы, связанные с коррозионной усталостью, стоят в отношении буровых штанг на нефтяных промыслах, камнебурильных машин в горнорудных районах, паровозных осей (особенно там, где они соприкасаются с рассолом, просачивающимся из вагонов-холодильников). Коррозионная усталость вызывает также беспокойство в отношении продукции авиационной промышленности, подъемных шахтных тросов, валков прокатных станов и во многих других случаях<sup>1</sup>. В некоторых из них энергичная работа в области методов защиты временно устранила опасность, но те, кто является ответственными за проектирование и эксплуатацию оборудования, успокоились на достигнутом и считают, что опасность полностью миновала. Лишь недавно такая точка зрения была пересмотрена и была понята крайняя необходимость в дополнительных исследованиях.

Одним из интересных выводов, вытекающих из работы Мак-Адама, является связь между точечной коррозией и растрескиванием. Во многих из своих опытов Мак-Адам пользовался пресной водой; в такой воде при отсутствии напряжений на поверхности стальных образцов образовывались многочисленные питтинги, имеющие в плане округлую форму (фиг. 112, а), а в разрезе — форму полуокружности или блядца (фиг. 112, б); в тех случаях, когда применялись знакопеременные напряжения, трещины развивались по обе стороны полуокружностей (фиг. 112, в), и проходили вглубь (фиг. 112, г). Связь между точечной коррозией и началом образования трещин была выявлена в работе Гоу по алюминию; из этой работы следует, что несколько больших питтингов оказывает большее влияние, чем множество небольших, и что разрушение в основном является следствием преимущественного коррозионного поражения ранее образованных полос скопления [5].

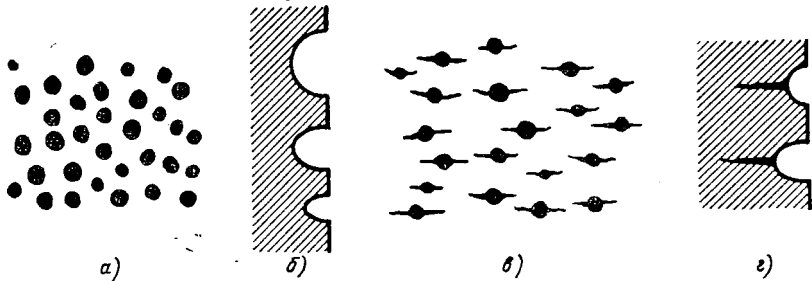
Другой вывод, вытекающий из работы Мак-Адама, относится к влиянию частоты циклов. Иногда интересуются вопросом, что вреднее при одинаковой продолжительности испытания — более частая или более редкая смена циклов напряжения. Ответ зависит от того, чем измеряется продолжитель-

<sup>1</sup> Случаи разрушения в результате коррозионной усталости в системах паровых труб на силовых станциях разбираются в докладе, опубликованном в 1949 г. Британским электроэнергетическим управлением. В этом докладе циклическое тепловое напряжение считается более опасным, чем вибрация. Многочисленные случаи разрушения в различных частях котельных установок, обусловленные, по-видимому, усталостью или коррозионной усталостью, описаны Коттеллом и др. [13]. Случай разрушения хромированных коленчатых валов, описанный в этой работе, по-видимому, был вызван остаточными растягивающими напряжениями в гальваническом покрытии и наличием водорода в стали; поэтому хромовое покрытие рекомендуется обрабатывать при  $300-425^\circ$ , а не при  $200^\circ$ , так как в последнем случае свойства материала не улучшаются, а ухудшаются. Эта рекомендация в значительной степени основана на работе Логана и Хойзнера (см. также стр. 663 данной книги). Вопрос коррозионной усталости корпусов кораблей рассматривается в статье Форбса и др. [14] в связи с работой Гоулда.

ность — днями или числом циклов. Если днями, то ясно, что увеличение частоты окажет вредное влияние, поскольку, при почти одинаковом влиянии фактора коррозии, механические изменения за время испытания будут больше. Если же продолжительность испытания измеряется числом циклов, то большую опасность представляет меньшая частота; в этом случае коррозионный процесс протекает в течение более длительного времени и коррозионное разрушение должно быть больше. Это видно из кривых Мак-Адама [16], особого внимания в его статье заслуживают фиг. 10 и 11, представляющие одни и те же результаты, выраженные двумя различными способами.

Перед изучением работ Мак-Адама [17] читателю, вероятно, будет полезно познакомиться с лекцией, прочитанной Гоу [18].

Устойчивость многих материалов против коррозионной усталости в значительной степени зависит от термической обработки. Это особенно относится к некоторым сталям (как к малоуглеродистым, так и к хромомолибденовым), применяемым для изготовления горнорудных бурильных штанг.



Фиг. 112. Коррозия образцов в пресной воде, вызывающая питтинги:

а — в плане они кажутся круглыми; б — в разрезе они имеют форму блюдца; в — вид трещин при действии знакопеременного напряжения в плане; г — то же в разрезе (Адам и Гейль).

Разрушение обычно происходит на той части штанг, близ соединения термообработанного и нетермообработанного концов, где начинается образование зернистого перлита [19].

Если учитывать описанное выше (стр. 646) поведение меди, то напрашивается использование медных сплавов как материалов, хорошо сопротивляющихся одновременному воздействию знакопеременных напряжений и коррозионной среды. Оказывается, что, хотя сопротивляемость алюминиевых бронз, содержащих железо и никель, усталости в отсутствие коррозионной среды хуже, чем у нержавеющей сталей, они превосходят нержавеющие стали по устойчивости против коррозионной усталости [20].

**Машины для исследования коррозионной усталости.** Даже во время выхода в свет работы Мак-Адама в его собственной стране находились люди — практики, утверждавшие, что если бы публикуемые им результаты были правильными, то напряженные детали в некоторых устройствах и конструкциях, должны были бы разрушаться. В действительности же этого не происходило. Причины несомненного расхождения между результатами лабораторных опытов и экспериментальными данными всегда заслуживают внимания; в данном случае расхождение можно попытаться объяснить следующим образом.

Для испытания на усталость применяются два основных типа машин: машины, работающие на сжатие и растяжение, в которых образец подвергается попеременно растяжению и сжатию, и машины, в которых незначительно изогнутый в виде дуги круглый образец (пруток или проволока) вращается. Любая точка на поверхности образца находится в условиях растяжения, когда она расположена на выгнутой стороне, и в условиях сжатия, когда

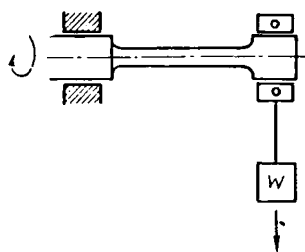
она попадает на вогнутую сторону. Мак-Адам проводил испытания на такой машине, причем вся поверхность образца находилась в потоке воды. В таких условиях должен протекать электрический ток вследствие работы гальванического элемента следующего типа:

Металл на растянутой  
поверхности  
(анод)

Вода

Металл на сжатой  
поверхности  
(катод)

По-видимому, этот ток способствует коррозии. При применении же машины, создающей в образце попеременно то сжатие, то растяжение, этого тока не возникает, поскольку в любой момент вся поверхность находится или в условиях растяжения, или в условиях сжатия; в этом случае никогда не бывает такого положения, когда один участок образца был бы растянут, а другой сжат. Симнад показал, что потенциал (стр. 357) в какой-либо точке



Фиг. 113. Принцип действия консольной машины для испытания на усталость.

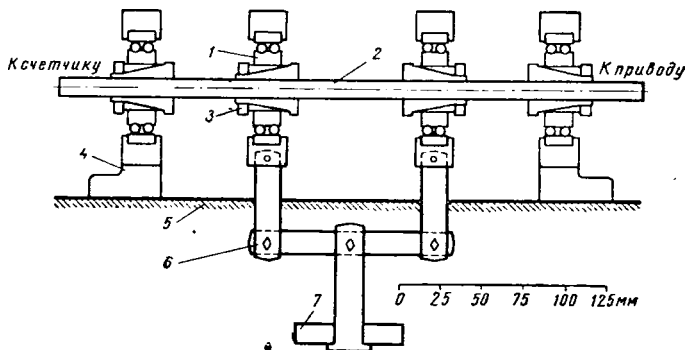
на слегка изогнутой проволоке при вращении последней заметно меняется, причем в условиях растяжения ее потенциал отрицательнее, чем в условиях сжатия. Поэтому нельзя не учитывать токи, упоминавшиеся выше. Имеются и другие причины, почему даже в отсутствие коррозионной среды результаты, полученные на машинах для испытания на усталость изогнутых образцов вращением, отличаются от результатов испытаний, полученных на машинах непосредственным растяжением — сжатием. Основная причина этого расхождения заключается, по-видимому, в работе гальванических элементов «дифференциальных напряжений» (сравни данные Фармери, приведенные на стр. 616).

Каковы бы ни были причины этого, опытами Гоулда установлено, что сопротивление стали коррозионной усталости в морской воде при испытаниях непосредственным растяжением — сжатием, как правило, выше, чем при испытаниях изогнутых образцов вращением [21]. Вопрос о влиянии напряжения на потенциал разбирается в работах [22].

Ясно, что встречаются случаи, когда испытание на усталость вращением изогнутых образцов больше соответствует условиям работы изделия (например, паровозных осей), но в других случаях, когда вращающихся деталей нет, при испытаниях вращением получаются результаты, которые неоправданно ограничивают применение вполне годных для этих деталей материалов. Испытания следует проводить, по-видимому, на машинах, имитирующих условия эксплуатации.

Имеются различные машины для исследования коррозионной усталости вращающихся образцов, прототипами которых являются машины, предназначенные для испытаний на усталость в отсутствие коррозионной среды. В машинах консольного типа (фиг. 113) образец на одном конце зажат, а на другом слегка оттянут вниз при помощи груза. Если диаметр образца равномерный, то напряжение будет максимальным на закрепленном конце, что создает неудобства. Мак-Адам преодолел это, применив образец, суживающийся к одному концу. Образец рассчитан таким образом, чтобы напряжение было равномерным (в пределах 1,5%) на длине 38 мм; напряжение имеет максимальное значение в центральной точке этого отрезка. Если (фиг. 114) образец поддерживается в двух местах, а два равных груза подвешены к зажимным патронам в двух других местах (или один груз, расположенный симметрично между двумя точками подвески), то получается хорошо известное нагружение в четырех точках, при котором на отрезке между двумя грузами создается почти равномерное напряжение. Безусловно это преимущество данной конструкции. Существуют также машины, предназначенные для

испытания проволоки, в которых создается равномерное напряжение на довольно значительной длине образца. Примером этого может служить машина Кеньона (фиг. 115), в которой проволока изгибается дугой в вертикальной плоскости при помощи четырехточечного нагружения, причем большая часть равномерно напряженной поверхности погружается в корро-

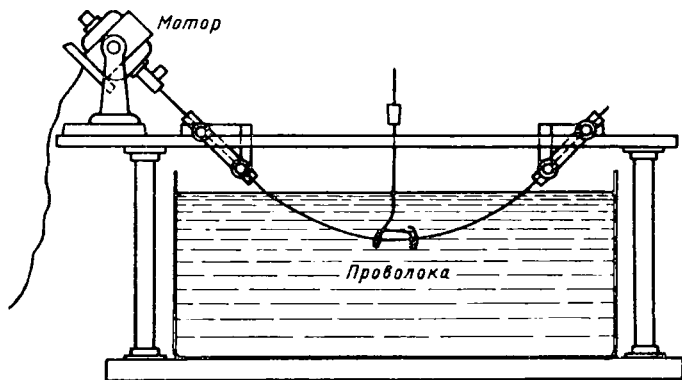


Фиг. 114. Машина для испытания на усталость, дающая равномерное напряжение на значительном отрезке длины образца:

1 — кольцо самоцентрирующегося радиального шарикоподшипника; 2 — образец; 3 — патрон держателя; 4 — подставка; 5 — основание машины; 6 — закаленный стальной болт; 7 — груз.

зионную среду. В машине Хэй-Робертсона проволока также изгибается дугой (но в горизонтальной плоскости) при помощи сил, приложенных только на ее двух концах, так что напряжение не является равномерным, за исключением небольшого участка вблизи центра.

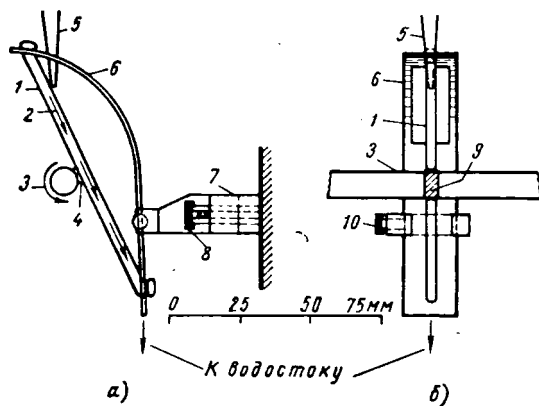
В большинстве исследований, проводившихся в Кембридже, коррозионная среда соприкасалась только с выбранным участком, так чтобы можно



Фиг. 115. Машина для испытания проволоки на коррозионную усталость (Кеньон).

было получить воспроизводимую ватерлинию. Гоулд, испытывая горизонтальные цилиндрические образцы, подавал коррозионную среду на образец каплями с помощью смоченной этой средой хлопчатобумажной ленты, которая находилась под образцом в тесной близости к нему, но не касалась его; Хадл (фиг. 116) пользовался фитилем, туго натянутым с помощью дуги из пластмассы с винтовым приспособлением, позволявшим регулировать расстояние между фитилем и образцом так, чтобы при вращении образца между ними удерживалось узкое кольцо коррозионной среды. Симнад

применил подобное же приспособление, но фитиль заменил стеклянной палочкой, вся поверхность которой была покрыта воском, за исключением узкой полоски, наиболее близко расположенной к проволоке и являвшейся дорожкой для коррозионной среды. Обычно пользовались раствором хлористого калия или натрия, но в некоторых опытах Симнада была применена  $0,1 \text{ N HCl}$ .

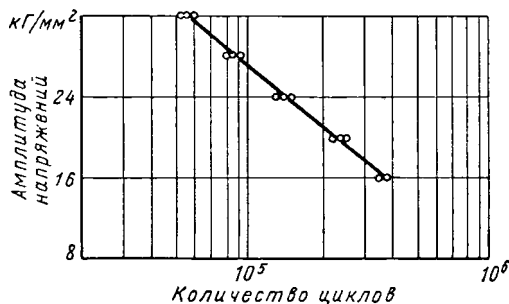


Фиг. 116. Приспособление для питания коррозионной средой:

а—вид сбоку; б—вид спереди; 1—круглый фитиль; 2—направление потока воды; 3—вращающийся образец; 4—коррозионная среда, удерживаемая между образцами и фитилем капиллярными силами; 5—питательная трубка; 6—дуга из пластмассы; 7—скользящее приспособление; 8—регулирующий винт; 9—кольцо коррозионной среды на образце; 10—закрепление скользящего приспособления.

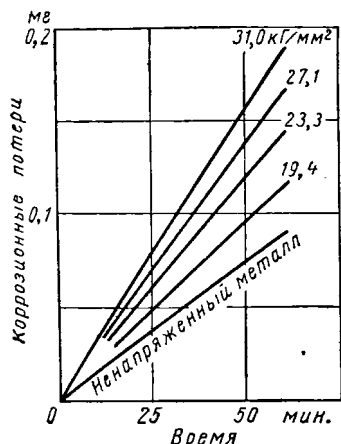
Кеньона, создает определенные преимущества, так как при смачивании средой лишь небольшого участка, имеется вероятность того, что, хотя по всей поверхности слабые точки имеются, они не окажутся на смачиваемом небольшом участке. Смачивание большей поверхности не дает заметных преимуществ, если максимальное напряжение достигается лишь на небольшой части поверхности. Описание разных методов проведения испытаний и способы подачи коррозионной среды можно найти в работах [23].

**Влияние амплитуды напряжений на коррозионную усталость и скорость коррозии.** В опытах Симнада с листовой сталью ( $0,19\%$  углерода), проводившихся при смачивании небольшого участка поверхности  $0,1 \text{ N NaCl}$ , была получена прямолинейная зависимость между логарифмом числа циклов, вызывавших разрушение, и амплитудой напряжений (фиг. 117). Все эти измерения производились при напряжениях ниже предела усталости, который по определениям, выполненным на проволоке, покрытой во избежание коррозионного воздействия вазелином, содержащим хромат цинка, равнялся  $32,5 \text{ кг/мм}^2$ ; таким образом, разрушение наступало только в условиях одновременного действия коррозионной среды и напряжения. Было обнаружено, что скорость коррозии железа (которая в течение продолжительного времени была постоянной) возрастает с увеличением напряжения (фиг. 118).

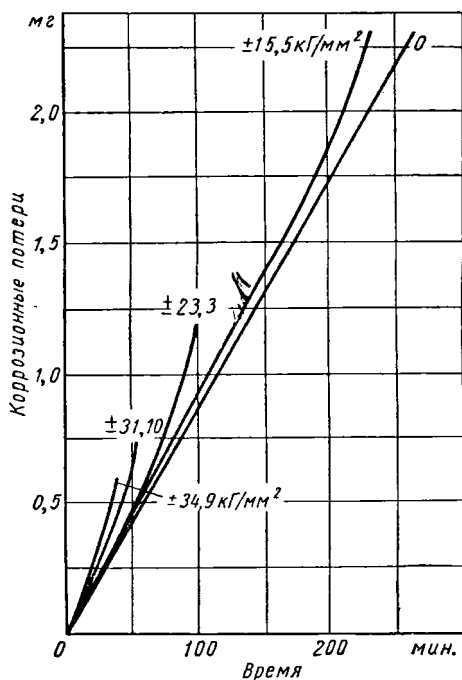


Фиг. 117. Зависимость между количеством циклов (в логарифмической шкале) и амплитудой напряжений при испытаниях на коррозионную усталость (Симнад и Эванс).

Тот факт, что напряжение увеличивает скорость коррозии, нельзя объяснить увеличением поверхности вследствие образования трещин, продвигающихся в глубь металла, поскольку оно отмечалось и на начальной стадии опыта, до того как могло иметь место заметное растрескивание. Его нельзя полностью отнести за счет удаления (в связи с действием переменных напряжений) продуктов коррозии, могущих препятствовать контакту металла со средой; специальные опыты, в которых продукты коррозии время от времени умышленно удалялись, показали, что это действительно увеличивает скорость коррозионного воздействия, но количество продуктов коррозии, остающихся прилипшими к образцу, увеличивается с повы-



Фиг. 118. Начальные скорости коррозии железа в 0,1 М КСl, показывающие ускоряющее влияние напряжения (Симнад и Эванс).



Фиг. 119. Влияние напряжения на скорость коррозии в 0,1 н НСl (Симнад и Эванс).

шением амплитуды напряжений. Он не может быть также обусловлен растрескиванием под влиянием напряжений первичной образовавшейся на воздухе пленки, поскольку влияние напряжения наблюдалось и при испытаниях в 0,1 н НСl; по истечении некоторого времени наблюдается заметное повышение скорости коррозии; при высоких напряжениях это время короче, чем при низких напряжениях (фиг. 119). Полученные результаты, однако, можно объяснить, если учесть, что металл, находящийся в состоянии движения на плоскостях скольжения, требует меньшей энергии активации для перехода в раствор, чем неподвижный металл, что приводит к увеличению скорости коррозии и способствует распространению трещин [24].

**Влияние кратковременных испытаний на коррозионную усталость на последующие испытания на усталость в отсутствие коррозионной среды.** Возможно, что наиболее важными в работах Симнада являются его двухстадийные опыты, в которых он выдерживал некоторое время образцы в условиях одновременного воздействия знакопеременных напряжений и 0,1 н КСl, промывал и высушивал их, а затем испытывал их на усталость на воздухе в отсутствие коррозионно-активных веществ (в одной специальной серии опытов на второй стадии образцы во избежание случайных коррозионных повреждений были смочены хроматом калия). Симнад обнаружил, что если первая (коррозионная) стадия продолжалась менее определенного «крити-

ческого периода», то число циклов до разрушения во второй стадии было большим; это, вероятно, объясняется тем, что трещины коррозионной усталости не успевали зародиться до прекращения воздействия коррозионной среды. (Если бы коррозионной стадии в опыте не было, то количество циклов до разрушения должно было быть бесконечно большим, поскольку опыты проводились при напряжениях ниже предела усталости.) Если же, продолжительность одновременного воздействия коррозионной среды и знакопеременных напряжений значительно превышали этот критический период, то количество циклов до разрушения при испытаниях на усталость в условиях отсутствия коррозионной среды резко сокращалось; вероятная причина этого — образование единичной трещины коррозионной усталости, действующей в качестве концентратора напряжений; эта трещина продолжала свое развитие во время испытания на усталость на воздухе.

Если период одновременного воздействия коррозионной среды и знакопеременных напряжений еще увеличить, то суммарное количество циклов до разрушения возрастает снова. Это может показаться странным; тем не менее, объяснение напрашивается само собой. Как упоминалось на стр. 651, развитие единичной коррозионной трещины в металле должно раньше или позже затормозиться вследствие возрастания сопротивления жидкости, соединяющей катодную поверхность (наружная поверхность) с анодным участком (кончик трещины); на этой стадии начинается образование новых трещин на других местах поверхности. Если коррозионное воздействие прекратить в момент, когда имеется лишь одна трещина, и дальнейшие испытания на усталость вести в условиях отсутствия коррозионной среды, то продолжительность испытания будет небольшой, вследствие концентрации напряжений у конца трещины. Если коррозионную стадию опыта продолжать до появления большого числа трещин, то испытание будет длительным, вследствие того что, как уже говорилось, семейство трещин менее вредно, чем единичная трещина.

Цифры, приведенные в табл. 25, выявляют тот факт, что если коррозия уже началась, а позже, в какой-то неудачный момент, приняты защитные

Таблица 25

Продолжительность испытания стальных образцов на коррозионную усталость до разрушения<sup>1</sup>  
(Симнад и Эванс)

Коррозионная среда	Напряжение в кг/мм <sup>2</sup>	Критический период	Продолжительность испытания, если коррозионное воздействие продолжалось вплоть до разрушения	Наихудший момент для прекращения коррозионного воздействия	Продолжительность испытания, если коррозионное воздействие прекращалось в наихудший момент	Продолжительность испытания после прекращения коррозионного воздействия	Продолжительность испытания, если коррозионное воздействие продолжалось
0,1 н KCl	±31,0	0,9	5,2	2,3	3,8	1,5	2,9
0,1 н KCl	±27,13	2,0	9,0	4,0	6,1	2,1	5,0
0,1 н KCl	±23,25	4,0	13,0	6,4	10,0	3,6	6,6
0,1 н KCl	±19,38	9,1	21,0	10,0	14,0	4,0	11,0
0,1 н HCl	±31,0	1,5	3,5	2,4	3,0	0,6	0,9
0,1 н HCl	±23,25	3,3	5,7	Заметного уменьшения продолжительности испытания при прекращении коррозионного воздействия не наблюдалось			
0,1 н HCl	±15,5	9,1	13,2				

<sup>1</sup> Для получения числа циклов все цифры следует умножить на 10<sup>6</sup>; продолжительность испытания в часах определяется путем умножения приведенных в таблице данных на 0,28.



меры, то срок службы изделия может оказаться короче (иногда даже может сократиться наполовину), чем в том случае, если с коррозией не боролись бы вплоть до разрушения изделия. Без критического подхода эти данные не следует применять к практическим случаям: жидкости, с которыми работал Симнад, на практике не применяются; условия смачивания (строго очерченное кольцо жидкости вокруг проволочного образца) не обычно, а частота циклов, выбранная с целью получения результатов в приемлемо короткий отрезок времени, исключительно высока (6000 об/мин). Тем не менее, они показывают необходимость применения в практических условиях защитных мер в самом начале эксплуатации (их не следует откладывать на время после пробного пуска). Если в дальнейшем окажется, что какое-то место осталось незащищенным (из-за небрежности при нанесении или в результате последующего повреждения защитного покрытия), следует серьезно учитывать возможность, что запоздалое принятие «защитных мер» может сократить оставшийся срок службы детали. Прежде чем принять какое-либо решение, деталь следует очень тщательно обследовать с точки зрения наличия зародившихся трещин, а в тех случаях, когда разрушение детали способно вызвать гибельные последствия, единственной надежной мерой может оказаться ее замена.

Казалось бы, этот вопрос заслуживает со стороны инженерного состава большего внимания, чем это есть на самом деле. За последние годы для обсуждения вопросов усталости металлов созывался ряд больших конференций и проводились обстоятельные дискуссии на тему о сопротивляемости металлов усталости; вероятно, один небольшой доклад на тему о коррозионной усталости следовало бы включать в программу таких совещаний в виде уступки тем, кто убежден, что коррозия оказывает большое влияние на сроки службы изделий, работающих в условиях воздействия не только знакопеременных напряжений, но и коррозионной среды. При наличии обоих факторов в практических условиях все теоретические предсказания о сроках службы изделий, игнорирующие коррозионный фактор, окажутся бессмысленными, если не приняты соответствующие защитные от коррозии меры.

Если время, выделяемое для обсуждения вопросов коррозионной усталости на конференции, посвященной усталости металлов, является мерилем интереса к этому предмету (имеющему прямое отношение к технике безопасности), то можно сказать, что положение серьезное. Возможно, что в основе такого отношения лежит мнение, что пока не будут получены дополнительные сведения по коррозионной усталости, которые позволят рассчитывать сроки службы изделий, предмет не является достаточно созревшим для дискуссий; если это так, то необходима дополнительная научно-исследовательская работа в этой области.

## БОРЬБА С КОРРОЗИОННОЙ УСТАЛОСТЬЮ

**Общие сведения.** Наши знания о мерах борьбы с коррозионной усталостью весьма недостаточны. Сведения, которые могли бы служить основой для разработки схем защиты, можно почерпнуть из трех источников.

1. Опыт прошлого. Если известно, что для защиты металла  $A$  против воздействия окружающей среды  $X$  был успешно применен какой-то определенный метод, то это дает некоторое основание и в будущем пользоваться этим методом для защиты  $A$  против  $X$ , хотя иногда незначительное изменение условий может привести к неожиданным результатам. Но ответить на основании этих данных на вопрос, будет ли стоек  $A$ , защищенный таким методом, в коррозионной среде  $Y$  или металл  $B$  в среде  $X$ , достоверно нельзя, даже если  $B$  и  $Y$  не слишком отличаются от  $A$  и  $X$ .

2. Результаты коррозионных испытаний в естественных условиях без напряжений. Существует много данных о разных защитных покрытиях, при помощи которых можно

предохранить металлы от коррозии в отсутствие напряжения (главы XIV и XV). Поскольку испытания в отсутствие напряжения проводятся без машин и требуют лишь простейших устройств, то получить такие данные не составляет особого труда. Коррозионная же усталость не может протекать без коррозионного процесса и это может служить аргументом в пользу разработки надежной схемы защиты от коррозии, как радикального средства, устраняющего опасность коррозионной усталости. Однако перенос результатов испытаний, проводившихся в отсутствие напряжений, к условиям, где возможна усталость, оправдывает себя лишь при следующих условиях:

а) если под действием переменных напряжений покрытие не растрескивается, а поры в нем не раскрываются;

б) если в защитном покрытии (которое может быть металлическим), самом по себе, нет растягивающих напряжений, которые могут вызвать образование усталостных трещин в основном металле даже в условиях отсутствия коррозионного процесса.

3. Результаты лабораторных испытаний на коррозионную усталость. Лабораторные испытания могут быть полезными для уточнения вопроса, выполняются ли условия а) и б); поскольку эти испытания проводятся при высоких напряжениях и большой частоте циклов, они не требуют длительного времени. Но для установления числа циклов, которое выдержит материал, защищенный таким же методом, как и испытуемый образец, в условиях эксплуатации до разрушения, лабораторные испытания бесполезны. Инженер, имеющий дело с усталостью в отсутствие коррозионной среды, привык экономить время, применяя при испытаниях большую частоту циклов; он часто предполагает, что число циклов, выдерживаемое материалом в условиях эксплуатации (при меньшей частоте), будет примерно таким же, что и при лабораторном испытании. Вне зависимости от того, насколько оправдано такое предположение для усталости при отсутствии коррозионного воздействия, пользоваться большим напряжением или большой частотой циклов в случае коррозионной усталости опасно, поскольку длительность воздействия коррозионной среды меняется в зависимости от величины напряжения и частоты циклов. Несомненно, что данные о том, насколько различные защитные схемы увеличивают продолжительность испытания до разрушения при лабораторных испытаниях, могут служить определенным показателем их относительной ценности в условиях эксплуатации; но предполагать, что увеличение срока службы в условиях эксплуатации будет таким же, как и продолжительность испытания в лабораторных условиях, было бы неправильно. Схема защиты, увеличивающая при лабораторных испытаниях продолжительность испытания от одного часа до одного дня, не обязательно увеличит срок службы в условиях эксплуатации с одного месяца до двух лет.

Совершенно очевидна необходимость проведения испытаний, которые определяли бы эффективность защитных покрытий в диапазоне напряжений и частот циклов, наиболее близких к практическим. Каждое такое испытание займет много времени, а программа исследований потребует большого количества машин, но до тех пор, пока не будут получены эти сведения, принятое практическое решение всегда будет содержать больший или меньший элемент риска. Тем не менее, на основании сведений, получаемых из трех источников, упомянутых выше, в настоящее время принимаются решения, лишь редко приводящие к аварии.

Автор не располагает цифровыми данными, но он склонен думать, что разрушений, вызванных неправильным выбором способа защиты, меньше, чем из-за неприменения защитных мероприятий вообще, или из-за случайного дефекта в защитном покрытии на ответственном участке изделия.

**Защитные покрытия.** Важная работа по борьбе с коррозионной усталостью легких сплавов, проведенная в Королевском институте авиации под руководством Саттона примерно в 1935 г., до сих пор еще представляет ценность, несмотря на то, что материалы, применявшиеся в воздушном флоте в то время, по-видимому, отличаются от применяющихся сейчас. Образцы испытывались в консольной машине на воздухе, а также в условиях воздействия брызг солевого раствора. В условиях действия брызг солевого раствора ланолин и даже гальваническое кадмиевое покрытие оказались мало полезными; хорошая защита достигалась с помощью гальванического цинкового покрытия. Высокая степень защиты была получена при испытании покрытий органическими смолами и эмалями, наносившимися на сплав, предварительно подвергавшийся анодной обработке. Наилучшие результаты получались, если материал сперва анодировался в хромовокислой ванне; затем на него наносилась синтетическая смола, после чего он обрабатывался в течение 2 час. при  $100^\circ$ . (Выбор невысокой температуры, несомненно, связан с желанием избежать увеличения опасности образования склонности к коррозионному растрескиванию вследствие структурных изменений в сплаве.) После такой обработки материал выдерживал  $10^7$  циклов в условиях солевого разбрызгивания при напряжении  $\pm 19 \text{ кг/мм}^2$ , тогда как при напряжении  $\pm 14,7 \text{ кг/мм}^2$  он выдерживал  $5 \times 10^7$  циклов; оба эти напряжения выше соответствующих значений при испытании сплава на воздухе без покрытия ( $14,1$  и  $13,9 \text{ кг/мм}^2$  для  $10^7$  и  $5 \times 10^7$  циклов соответственно) и значительно превышают напряжения для незащищенного материала при испытаниях в условиях солевого разбрызгивания ( $5,1$  и  $4,7 \text{ кг/мм}^2$ ) [25].

В связи с применением в этой работе анодной обработки в качестве основы для покрытия из синтетической смолы, следует иметь в виду, что сама анодная обработка часто дает плохие результаты; Гоулд наблюдал это на разных типах сплавов; авторы работы [25] сами получили весьма низкие значения выносливости ( $7,4$  и  $7,0 \text{ кг/мм}^2$ ), для анодированных образцов, покрытых только ланолином.

Ухудшение сопротивления усталости на воздухе в результате анодной обработки отмечалось в работе Инглиса и Ларка, которые связывали его с местной концентрацией напряжений, вызываемой небольшими поверхностными дефектами в анодированном слое; эти дефекты обнаруживались при просмотре под микроскопом. Однако Хор предполагает, что ухудшение вызвано разрушением границ зерен, в результате чего в этих местах образовывались щели; такие щели, отчетливо показанные в работе Лякомба, должны быть эффективными концентраторами напряжения. Вне зависимости от того, какая точка зрения правильная, от условий анодирования, по-видимому, должно зависеть, окажет оно пользу или вред. В этом отношении необходима дальнейшая работа, но, прежде чем принять решение о применении анодирования (даже с дополнительным покрытием), следует изучить имеющиеся данные по вопросу и их различное толкование [26].

Есть основания полагать, что анодирование в хромовой кислоте создает лучшую сопротивляемость усталости, чем анодирование в серной кислоте. Исследования, выполненные в СССР, показали, что предел усталости на воздухе после анодирования в серной кислоте понижается, а после анодирования в хромовой кислоте — возрастает; однако следует отметить, что применявшиеся сплавы в этих двух случаях были, по-видимому, неодинаковы; кроме того, толщины пленок сильно отличались друг от друга. Английская работа показала, что, хотя анодирование в серной кислоте и вызывает снижение усталостной прочности, ее можно в значительной степени восстановить последующей выдержкой изделия в горячей воде; это улучшение, вероятно, связано с тем фактом, что пребывание материала в горячей воде превращает небольшое растягивающее напряжение в небольшое сжимающее напряжение, что, по-видимому, обусловлено расширением, сопровождающим

гидратацию. Такое изменение направления напряжения было выявлено в работе Бредшоу и Кларка, результаты которой хорошо согласуются с последней работой, выполненной в той же лаборатории Хаммондом и Вильямсом (стр. 664), показавшими, что превращение растягивающих напряжений в сжимающие значительно улучшает сопротивление усталости [27].

Опыты Саттона проводились, главным образом, на алюминиевых сплавах типа Н15 (содержащих медь, магний, кремний и марганец), очевидно, упрочненных в результате старения при комнатной температуре. Подобные сплавы применяют еще и в наши дни, но, как правило, после искусственного старения, которое приводит к небольшому дополнительному увеличению прочности. Если требуется очень высокая прочность, то предпочтение отдают сплавам, содержащим, кроме меди, еще и цинк. Сплавы же типа Н10 и Н30<sup>1</sup>, содержащие магний и кремний (но не содержащие меди), выбираются для условий, где не требуется очень высокая прочность, но необходима более высокая коррозионная стойкость. Весьма желательно, чтобы работа, аналогичная работе Жерара и Саттона [25], была выполнена с современными сплавами, прошедшими термическую обработку по режимам, принятым в настоящее время. Имеются основания полагать, что многие из требующихся данных уже получены, но они хранятся в архивах, причем отсутствие их на страницах журналов, по всей видимости, объясняется не столько засекречиванием, сколько отсутствием времени для их оформления в виде статьи. Однако случается, что и в опубликованных статьях приводятся неполные данные. Примером может служить прекрасная статья Инглиса и Ларка, посвященная сплавам типа Н10, в которой идет речь об образцах, окрашивавшихся по «тщательно разработанной схеме»; может быть под этим подразумевается тот вид защиты, который рекомендуется в главе XIV, но неопределенность формулировки, в которой, по-видимому, авторы менее всего повинны, снижает ценность статьи.

Сплав типа Н10, содержащий 0,58% Мп, 0,61% Mg и 0,94% Si, испытывался в термически обработанном состоянии. Было обнаружено, что при испытаниях неокрашенных образцов в 3%-ном растворе хлористого натрия предел выносливости при базе  $10^8$  симметричных циклов был немногим более четверти предела выносливости на воздухе. Однако выносливость окрашенного материала в растворе соли была несколько лучше выносливости незащищенного сплава на воздухе [28].

Возможно, что существующие в настоящее время схемы лакокрасочных защитных покрытий для легких сплавов при тщательном их выполнении способны защищать металл от коррозионной усталости, но не следует забывать, что покрытия такого рода со временем портятся. Этот фактор при лабораторных испытаниях, как правило, не учитывают. Главная же опасность заключается в возможном опоздании с нанесением краски, в недостаточной тщательности нанесения покрытия или же в неудовлетворительном уходе за покрытием. Не всегда это является виной инженерного или обслуживающего персонала, который при современных конструкциях иногда испытывает величайшие затруднения даже при осмотре мест, требующих наибольшего внимания (конструкторы должны это учитывать). Значительно повышают усталостную прочность керамические покрытия. (Полезные сведения по этому вопросу приводятся в работе Планкенхорна [29]).

Вопрос о металлических покрытиях рассматривался в связи с коррозией, возникающей в несплошностях покрытия (стр. 580), так как в условиях эксплуатации напряжение обычно колеблется около среднего значения, не равного нулю; при выборе типа покрытия следует учитывать влияние

<sup>1</sup> Введение магния в сплавы типа Н10 не регламентировано, но в сплавы типа Н30 он вводится обязательно. Фармери отмечает, что в настоящее время обычно предпочитают сплав типа Н30.

таких колебаний. Обычно считают, что анодные покрытия по отношению к основному металлу надежны, а катодные покрытия опасны, поскольку интенсивная коррозия, начинающаяся в месте несплошности катодного покрытия под напряжением, может развиваться в трещину. Так Кеньон нашел, что покрытие стали благородными металлами, вроде бронзы, действительно уменьшает время до разрушения, вследствие образования усталостных трещин, зарождающихся в результате работы гальванических пар в местах несплошности покрытий; такого снижения стойкости против коррозионной усталости не происходит, если перед нанесением меди на проволоку, последнюю сначала подвергают горячему оцинкованию [30].

Однако наличие напряжений и трещин в покрытии и его способность влиять на водородное охрупчивание основного металла может иметь не меньшее значение, чем электрохимическая полярность. Так, в то время как цинк, нанесенный в надлежащих условиях, должен обеспечить определенный минимум протекторной защиты в дефектных участках покрытия, при горячем методе оцинкования может получиться толстый слой сплава, в котором легко образуются трещины; в процессе действия знакопеременных напряжений эти трещины могут распространяться внутрь стали и даже при отсутствии коррозии усталостное разрушение наступит быстро. Цинк можно наносить методом распыления, если шероховатость, создаваемая на изделии до нанесения покрытия, не вызовет слишком большого понижения усталостной прочности<sup>1</sup>, или гальваническим путем, если при этом можно избежать водородного охрупчивания. Иные предпочитают кадмиевое покрытие, но при этом может быть закрыт выход водороду, оставшемуся в металле от предварительного травления; поэтому при травлении требуется так же тщательно соблюдать режим, как и при нанесении покрытия. Можно было бы думать, что применение анодного травления (взамен травления в кислоте) устранил эти трудности, однако известны случаи, когда анодная обработка сама по себе приводит к ухудшению сопротивляемости усталости. Хромовое покрытие само может содержать большие количества водорода; в одном французском методе водород затем удаляется путем, который по существу представляет из себя слабую анодную обработку [33].

В гальваническом никелевом покрытии важно избегать несплошностей по электрохимическим причинам, но главная опасность в этом случае заключается в напряжениях растяжения, которые часто встречаются в никелевых покрытиях. Если бы удалось избежать этих напряжений, используя специальные составы ванн, ценность этого покрытия значительно возросла бы. Много лет тому назад Баркли показал, что при наличии свинцового слоя между сталью и никелевым покрытием сталь изолируется от любых трещин, которые могут образоваться в никеле и которые, в противном случае, проникли бы в основной металл; однако в современных условиях это не может служить практическим решением вопроса [34].

В настоящее время существует другой метод, а именно: применение специальных никелевых ванн (иногда отдельные подробности состава этих ванн держаться в секрете, но следует думать, что часто в них содержится сульфат никеля), в которых получают покрытия со сжимающими, а не растягивающими напряжениями.

Растягивающие напряжения в хромовом покрытии на стали особенно вредны с точки зрения сопротивления усталости (даже в отсутствие коррозии) и во избежание неприятностей часто после нанесения покрытия применяют термическую обработку. При этом важно соблюдение правильного режима термообработки. Обработка при температурах ниже примерно 440° обычно увеличивает внутренние напряжения и понижает предел усталости.

<sup>1</sup> Сравнение влияния грубой заливки, рифления и шероховатости приводится в работе [31]. Вильямс рекомендует дробеструйную обработку [32].

Выше 440° напряжения меняют направление, становясь сжимающими, и сопротивляемость усталости значительно улучшается; измерения Хэммонда показали, что эта сопротивляемость выше, чем у стали без покрытия. Другой метод преодоления рассматриваемого недостатка состоит в обработке изделия металлической дробью после нанесения на него покрытия, что также, согласно результатам Альмена, дает более высокую усталостную прочность по сравнению со сталью без покрытия. Инженерам полезно познакомиться с работами [35].

Последняя работа Вильямса и Хэммонда показала наличие прямолинейной зависимости между усталостной прочностью незащищенной стали и изменением усталостной прочности, создаваемым хромированием. Хромовое покрытие увеличивает сопротивление усталости малопрочной стали и снижает его у прочной стали. С помощью полученных ими кривых можно по значению усталостной прочности стали без покрытия предсказать значение усталостной прочности после нанесения покрытия. Аналогичная прямолинейная зависимость была получена для никеля; путем добавления натриевой соли нафталинтрисульфокислоты в никелировочную ванну Уоттса<sup>1</sup> можно понизить внутреннее растягивающее напряжение до нуля или даже создать сжимающее напряжение. Это может привести в случае очень мягкой стали к значению усталостной прочности выше, чем у металла без покрытия; в случае высокопрочной стали сопротивление усталости больше, чем у стали, никелированной в ванне, не содержащей соли сульфокислоты, но оно все же остается ниже, чем у неникелированной стали [37].

Такими способами можно надеяться преодолеть трудности, вызываемые внутренними напряжениями; но необходимость получения беспористых покрытий или таких покрытий, в которых в процессе эксплуатации не могут образовываться несплошности вследствие коррозии и других причин, остается; это требование имеет особое значение, если велика вероятность, что металлическая поверхность в процессе эксплуатации будет смачиваться или она будет находиться в атмосфере, содержащей соль, в таких условиях, что на ней сможет образоваться пленка влаги.

Возможно, что нанесение покрытия методом «*peen-plating*» (стр. 552) окажется весьма полезным в преодолении трудностей, упомянутых выше; в этом случае нанесение покрытия производится в условиях, когда водород не может проникнуть в металл [38].

Применение электрополировки само по себе может снизить усталостную прочность; это является до некоторой степени неожиданным, поскольку электрополировка обычно снимает шероховатость и ликвидирует концентраторы напряжения. Тот факт, что тонко отшлифованная поверхность может иметь значительно более высокую усталостную прочность, чем электрополированная поверхность, объясняют созданием на первой множества концентраторов напряжения, близко расположенных друг к другу, в то время как на второй может остаться лишь небольшое их количество; подобным образом объясняют, что высокая сопротивляемость усталости слегка прокованной поверхности обуславливается не отсутствием концентраторов напряжений, а избытком концентраторов, расположенных в непосредственной близости друг к другу. Вне зависимости от того, правильны ли эти предположения, было найдено, что электрополировка имеет определенные преимущества перед ручной полировкой, поскольку она всегда приводит к удалению одного и того же количества металла, в то время как у любых двух шлифовщиков, результаты будут разные. Один из методов, повышающих

<sup>1</sup> Покрытия, получаемые из сульфатных ванн, понижают внутренние напряжения и, по-видимому, слегка улучшают сопротивление усталости; однако можно сомневаться в том, что их преимущества перед покрытиями, полученными в ванне Уоттса, достаточны, чтобы оправдать их большую стоимость и повышенную склонность к образованию питтингов [36].

низкую сопротивляемость усталости электрополированной поверхности, связан с процессом, известным под названием «парового хонингования» (стр. 374). Изучалось также влияние термической обработки, но благоприятные результаты, по-видимому, получаются лишь в узком интервале температур: ниже  $450^{\circ}$  улучшения не наблюдалось, а при температуре около  $550^{\circ}$  имеет место ухудшение [39].

**Обработка воды как средство предотвращения коррозионной усталости.** Подавление коррозионной активности охлаждающей воды, являющейся причиной коррозионной усталости, по-видимому, должно быть хорошим средством предотвращения коррозионной усталости. Однако следует иметь в виду, что в граничных условиях пленка, защищающая от коррозии в отсутствие напряжения, под напряжением может разрушиться. Особый интерес вызывают два класса ингибиторов: хроматы и эмульгирующие масла. Первые бесполезны, если в среде находятся восстановительные вещества, как например на некоторых нефтепромыслах. Они, однако, имеют свои области применения. Так, хромат цинка ( $4ZnO \cdot K_2O \cdot 4Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) применяется в качестве средства борьбы с коррозионной усталостью в условиях воздействия соленой воды, проникающей из железнодорожных рефрижераторных вагонов [40].

Механизм действия хроматов при предотвращении или замедлении разрушения от коррозионной усталости проволоки исследовался в лаборатории Гоулда, который измерял потенциал стальной проволоки, погруженной в воду, содержащую хромат и хлорид. Потенциал оставался высоким, пока продолжала существовать защитная пленка; в отсутствие напряжения, если концентрация хромата была достаточной, он все время оставался высоким и проволока не подвергалась коррозии. При наличии напряжения, если хромата было слишком мало, потенциал сначала повышался в соответствии с правилом Хора (стр. 118), затем внезапно падал, что указывало на разрушение пленки; после этого в проволоке развивались трещины, приводившие к разрушению, иногда быстрому. Очевидно, что каждое испытание состояло из двух периодов: «времени, требующегося для разрушения пленки (падение потенциала)» и «времени, требующегося для разрушения проволоки»; продолжительности обеих стадий можно было измерить независимо друг от друга. При постоянной концентрации хлорида продолжительность каждого из этих периодов увеличивалась с повышением концентрации хромата до определенного значения; при постоянной концентрации хромата они уменьшаются с повышением концентрации хлорида и увеличением напряжения [41].

Эмульгирующие масла широко применяются в Германии; однако они бесполезны в сильно соленых водах, препятствующих образованию эмульсии. Некоторые смазывающие вещества весьма эффективно повышают сопротивляемость коррозионной усталости, так как они обеспечивают равномерность коррозии по всей поверхности; этот эффект имеет место даже в тех случаях, когда коррозионные потери возрастают [42].

**Предотвращение коррозионной усталости с помощью поверхностного наклепа.** Давно известно, что сопротивляемость усталости в отсутствие коррозионной среды зависит от состояния поверхности. Небольшие неровности (заусенцы, рубцы от инструментов и т. п.) являются концентраторами напряжений; остаточные напряжения в наружных слоях, если они растягивающие, также сокращают время до разрушения. Те же факторы ускоряют также и коррозионную усталость; кроме того, небольшие неровности, будь-то шероховатость или углубления, могут служить наиболее уязвимыми точками, где может начинаться коррозия. При коррозии в отсутствие напряжения такие точки иногда являются местами образования питтингов, а под напряжением — местами образования трещин. Обработка поверхности, выравнивающая шероховатость и оставляющая сжимающее напряжение,

должна дать противоположный эффект. Давно известно, что бомбардировка поверхности металла мелкими частицами с высокой скоростью улучшает сопротивляемость усталости в условиях отсутствия коррозионной среды; часто применяют чугунную дробь, имеющую структуру отбеленного чугуна; в обычных условиях литья применяемый для этой цели металл имеет структуру серого чугуна, но при быстром охлаждении (что имеет место при получении дроби) получается структура белого чугуна.

Одно время полагали, что дробеструйная обработка создает устойчивость как против усталости в отсутствие коррозионной среды, так и против коррозионной усталости. Чтобы проверить это положение, Гоулд изучал стойкость против коррозионной усталости образцов из высокоуглеродистой стали, которые подвергались дробеструйной обработке семью различными способами; при этом использовалась дробь разных размеров и менялось давление воздуха. Одна серия испытаний на коррозионную усталость проводилась с очень разбавленной серной кислотой (имитировалась кислая влага, конденсирующаяся на стали в промышленных районах), а другая — с морской водой. Для сравнения испытывались очень хорошо отшлифованные образцы. Все образцы, подвергавшиеся дробеструйной обработке, показали более высокую выносливость, чем тонко отшлифованные образцы, но они значительно отличались между собой: в области довольно высоких напряжений продолжительность испытания до разрушения в случае «наилучшей обработки» была примерно в 10 раз больше, чем в случае «наихудшей». Благоприятные результаты были получены с крупной дробью при низком давлении или с мелкой дробью при высоком давлении; по-видимому, необходимо иметь достаточно толстый поверхностный слой в сжатом состоянии. Интересно, что в случае поверхности, подвергавшейся довольно сильной обработке дробью, последующая кратковременная обработка заостренным крупным песком, придающая поверхности шероховатость, не вызывала никакого снижения стойкости против коррозионной усталости. Это может оказаться полезным, если нужно нанести защитное покрытие на поверхность, обработанную дробью; в противном случае, т. е. в отсутствие шероховатости, обычно получается плохое сцепление между покрытием и основным металлом [43]. В связи с плохой сопротивляемостью коррозионной усталости тонко отшлифованного материала, обнаруженной в работе Гоулда, встает вопрос о степени опасности такой обработки. Никаких определенных сведений относительно коррозионной усталости, по-видимому, нет. Что же касается усталости в отсутствие коррозионного воздействия, то, очевидно, тонкая шлифовка может не понизить сопротивления усталости, если она проводится очень тщательно; однако к ней лучше не прибегать или выполнять ее так, как это делается на производстве в настоящее время. По-видимому, сказанное относится также и к коррозионной усталости, особенно если учесть, что при шлифовке в поверхность могут оказаться втертыми посторонние вещества, например железные частички в нержавеющую сталь или алюминиевый сплав [44].

Благоприятное влияние дробеструйной обработки объясняется по-разному: 1) образованием зоны, находящейся в сжатом состоянии; 2) ликвидацией трещин, могущих служить концентраторами напряжений; 3) образованием большого числа небольших концентраторов напряжений, близко расположенных друг к другу (такое состояние, как это объяснено на стр. 651, создает намного меньшую концентрацию напряжения, чем одна трещина). Если правильно последнее объяснение, то легко понять, почему шлифовка, в случае недостаточной тщательности, может, создавая несколько более глубокие, по сравнению с другими, царапины, обусловить плохое сопротивление усталости. Дополнительные данные были получены Брауном, опыты которого производились на стали, испытывавшей изгибающие напряжения при вращении как на воздухе, так и в воде. Поверхностный



наклеп сам по себе вызывал значительное повышение выносливости стали; последующее (после поверхностного наклепа) снятие внутренних напряжений дополнительно увеличивало выносливость, хотя предположительно оно должно ликвидировать благоприятные, по общему мнению, сжимающие напряжения [45].

Эту работу следует повторить и развить. Если получаемая от дробеструйной обработки польза обусловлена образованием слоя с напряжениями сжатия, то в эксплуатационных условиях она не может долго существовать, поскольку этот слой вскоре исчезнет в результате коррозии. В условиях лабораторных испытаний, которые проводятся с большой частотой циклов (с целью получения быстрых результатов), это может не вывиться: коррозионное воздействие на слой, находящийся под сжимающим напряжением, в процессе испытания до разрушения может быть значительно меньше, чем в условиях эксплуатации, в которых частота циклов меньше и срок службы дольше. Это следует иметь в виду при перенесении результатов лабораторных испытаний на практические случаи; если же польза от дробеструйной обработки объясняется каким-то другим фактором, а не напряжениями сжатия в поверхностном слое, то причин не доверять результатам лабораторных испытаний меньше.

**Азотирование.** В специальных сталях, содержащих элементы, обладающие сродством с азотом, такие как хром и молибден (иногда алюминий или ванадий), при их обработке в безводном аммиаке примерно при  $500^{\circ}$  создается твердый поверхностный слой в состоянии внутреннего сжатия; этот процесс азотирования иногда называют химическим наклепом. Сжатие возникает из-за того, что нитриды упомянутых металлов занимают большой объем и обладают при этом повышенной твердостью, так что основной металл, которым они окружены, остается в состоянии сжатия. Эти стали (специально предназначенные для азотирования) даже без азотирования имеют значительно более высокий предел усталости в отсутствие коррозионной среды, чем обычная малоуглеродистая сталь, азотирование же увеличивает его еще больше. Для создания устойчивости рассматриваемых сталей против коррозионной усталости их азотирование необходимо. Так, например, коррозионно-усталостная прочность азотированной стали, содержащей 1,58% Cr, 0,87% Al, 0,33% Mo и 0,26% C, в воде реки Тиз при базе испытаний  $1,7 \times 10^8$  циклов равнялась  $\pm 38,75 \text{ кг/мм}^2$ , а у неазотированной она была только  $\pm 7,75 \text{ кг/мм}^2$ ; предел коррозионной выносливости обычной малоуглеродистой стали при той же базе равен  $\pm 3,1 \text{ кг/мм}^2$ , тогда как у нержавеющей стали 18-8, содержащей 1% вольфрама, в состоянии, когда ее прочность максимальна, он равняется  $17,2 \text{ кг/мм}^2$  [46].

**Катодная защита.** Сравнительно старые наблюдения Хэя и других показывают, что в условиях эксплуатации на оцинкованном железе коррозионная усталость может не наступить даже в том случае, когда в цинковом покрытии имеются дефекты, оставляющие часть поверхности непокрытой. Надо, конечно, считать, что в этом случае действует протекторная защита. Лабораторные исследования Гоулда и Симнада (стр. 656) установили, что такая защита может иметь место. Симнад обнаружил, что в 0,1 N KCl катодная поляризация при очень низких плотностях тока незначительно понижает выносливость. Это, вероятно, объясняется уменьшением числа трещин и, следовательно, увеличением концентрации напряжений. Однако при высоких плотностях тока время до разрушения растет и при определенной плотности тока, которая с увеличением напряжения повышается, образцы оставались не разрушенными даже после 20 000 000 циклов. Это исключительно интересный результат, но не всегда его легко использовать в условиях эксплуатации. В кислых растворах катодная защита, хотя и вызывает некоторое увеличение времени до усталостного разрушения, но она его не предотвращает. Следует отметить, что при катодной поляризации

количество железа, переходящего в раствор, можно было снизить до нуля (сила тока, требовавшаяся для этого при напряжении  $\pm 31 \text{ кг/мм}^2$ , была меньше удвоенной силы тока, требовавшейся для этого при отсутствии напряжения); возможно, что железо, растворявшееся в трещине, снова осаждалось в виде металла на наружной поверхности. Очевидно, применение катодной защиты имеет свои ограничения.

На основании работы Стюарта в Кембридже можно считать, что в условиях, когда может проявляться коррозионная усталость, контакт с цинком заметно повышает коррозионно-усталостную выносливость в среде, близкой к нейтральной, но в кислой среде улучшения почти не наблюдается. Это и неудивительно; начиная исследование ожидали некоторого сокращения числа циклов до разрушения вследствие поглощения водорода, однако в условиях лабораторных испытаний оно не наблюдалось. В одной американской работе было отмечено несколько интересных фактов; травление в теплой серной кислоте заметно понижает усталостную прочность, но ингибитор вроде диортолилтимиочевины уменьшает этот эффект, который скорее можно приписать образованию местных углублений, чем поглощению водорода. Такие результаты были получены на малоуглеродистой стали, причем некоторые из них при небольшой амплитуде напряжений. Эти ограничения следует иметь в виду при перенесении получаемых результатов на условия эксплуатации. Конечно, в случае легированных сталей, обладающих повышенной прочностью, опасаются присутствия водорода в стали как причины, вызывающей растрескивание. Джексон отмечает, что в обычных углеродистых пружинных сталях (закаленных и отпущенных) водород оказывает катастрофическое влияние: металл растрескивается в самом начале испытания на усталость (без коррозионного воздействия) [47].

Последние французские исследования методов защиты от коррозионной усталости низколегированной стали дают основания считать, что как азотирование, так и оцинкование с последующей обработкой в кислой хроматной ванне, дают хороший эффект. Наилучший результат был получен при обработке, оставляющей в металле двуосевое сжатие, с последующими оцинкованием и обработкой в кислой хроматной ванне [48].

### Прочие ссылки

Для понимания вопросов коррозионной усталости требуется знание вопросов усталости в отсутствие коррозионного воздействия.

Могут быть рекомендованы следующие работы:

W. A. Wood and R. B. Davies, Proc. Roy. Soc. (A) 1953, 220, 255; W. A. Wood, Bull. Inst. Met. 1955, 3, 5; F. P. Bullen, A. K. Head and W. A. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) 1953, 216, 332; R. F. Hanstock, J. Inst. Met. 1954—55, 83, 11; N. F. Mott, Proc. Roy. Instn. Great Britain 1954, 35, 666; J. Iron St Inst. 1956, 183, 233; N. F. Mott and A. K. Head, J. Mech. Phys. Solids 1953, Jan. p. 134; R. Cazaud «Fatigue of Metals (Chapman & Hall); A. J. Kennedy, Nature 1956, 178, 810.

Вопросы коррозионной усталости разбираются в ряде докладов на Конференциях по Усталости: см. Труды конференции в Мельбурне, 1946 г.; Труды конференции в Кембридже (штат Массачусетс) 1952 г.; Отчет о конференции в Оксфорде, Nature 1955, 175, 980; Труды Международной Конференции, состоявшейся в 1956 году (Instn. Mech. Engrs and A. S. M. E.).

Кроме того, по вопросу коррозионной усталости можно рекомендовать:

A. J. Gould, Internat. Conf. on Fatigue of Metals, (Instn. Mech. Engrs and A. S. M. E.). 1956.

G. Forrest, «Fatigue of Metals» refresher course (влияние обработки

поверхности, надразов и других концентраторов напряжений); ряд статей в Proc. Roy. Soc. (A) 1957, 242, 145—227; ценный обзор по коррозионной усталости Р. Т. Gilbert, Metallurgical Reviews 1956, 1, 379; R. Cazaud «Atomes» 1948, 3, Jan. p. 9 (вопросы борьбы с усталостью при конструировании): R. A. McGregor, W. S. Burn and F. Bacon, Trans. N. E. Cst. Instn. Engrs. Shipb. 1934—35, 51, 161; Corr. Prevention and Control. 1955 2, Dec. p. 37 (обзор русских работ по коррозионной усталости); I. Cornet and S. Golan, Corrosion 1959, 15, 262t (влияние температуры); T. Broom and R. K. Ham Proc. Roy Soc. 1959, 251, 186 (повышение твердости, сопровождающее усталость).

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Whittham and U. R. Evans, J. Iron. St. Inst. 1950, 165, 72, особ. фиг. 3, 4 и 5.
2. T. T. Oberg, Metal Progr. 1951, 60, No. 1, стр. 74; C. A. Stubbington, J. Inst. Met. 1955—56, 84, 524 (особ. фиг. F, стр. 525); T. Broom, J. H. Mollineux and V. N. Whitaker, J. Inst. Met., 1955—56, 84, 357, (особ. фиг. 7, стр. 361); C. L. Bore, J. Roy. Aero. Soc. 1956, 60, 331.
3. H. J. Gough and D. G. Sopwith, J. Inst. Met. 1932, 49, 93; 1935, 56, 55; 1946, 72, 415. N. Thompson, N. Wadsworth and N. Louat, Phil. Mag. 1957, 1, 113, (особ. стр. 123); N. Wadsworth, J. appl. Mech. 1957, 24, 161.
4. N. P. Inglis, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, стр. 188; J. B. Cotton and B. P. Downing, Trans. Inst. mar. Engrs. 1957, 69, 311, (особ. фиг. 10, стр. 318).
5. W. A. Wood, Int. Conference on Fatigue, Instn. mech. Engrs, and A. S. M. E., 1956, Session 6, Paper 4.
6. D. Hull, J. Inst. Met. 1957—58, 86, 425.
7. P. J. E. Forsyth, Nature 1953—54, 171, 172; J. Inst. Met., 1954, 82, 449; P. J. E. Forsyth and C. A. Stubbington, J. Inst. Met. 1954—55, 83, 395; 1956—57, 85, 339; E. A. Calnan and B. E. Williams, J. Inst. Met. 1955—56, 84, 318; P. J. E. Forsyth, Internat. Conf. Fatigue of Metals, Instn. mech. Engrs. and A. S. M. E., 1956, Session 6, Paper 5; N. Thompson, N. Wadsworth and N. Louat, Phil. Mag. 1956, 1, 113, (особ. стр. 125); W. A. Wood, Phil. Mag. 1958, 3, 692, также частное сообщение 7 ноября и 28 ноября 1957 г. E. Orowan, Rep. Progr. Phys. 1948—49, 12, 185.
8. D. Whittham and U. R. Evans, J. Iron St. Inst. 1950, 165, 72.
9. British Engine Boiler and Electrical Insurance Co. Том III 1957; G. A. Cottell частное сообщение 29 июня 1957. F. A. Champion, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, стр. 967; T. Hoar and J. G. Hines, J. Iron St. Inst. 1956, 182, 124, (особ. стр. 138); 1956, 184, 166 (особ. стр. 170); A. J. Gould, частное сообщение 10.VII.1957.
10. D. S. Kemsley, J. Inst. Met. 1956—57, 85, 420.
11. B. P. Haigh, J. Inst. Met. 1917, 18, 55; Trans. Inst. chem. Eng. 1929, 7, 29; B. P. Haigh and D. Jones, J. Inst. Met. 1930, 43, 271.
12. H. J. Gough, J. Inst. Met. 1932, 49, 78; S. F. Dorey, Trans. Instn. Nav. Architects, 1933, 75, 208.
13. G. A. Cottell et al, British Engine, Boiler and Electrical Insurance Co. Report 1954, Vol. II, стр. 80, 130, 138, 162, 165, 221, 245 и 252.
14. W. A. D. Forbes, A. J. T. Gibbons, R. J. Brown, J. Iron St. Inst. 1950, 165, 294—5.
15. H. J. Gough, J. Inst. Met. 1932, 49, 17, (особ. стр. 78).
16. D. J. McAdam, Amer. Instn. min. met. Engrs., Tech. Pub. No. 175 (1929).
17. D. J. McAdam, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1926, 26, 11, 224; 1927, 27, 11, 102; 1928, 28, 11, 117; 1929, 29, 11, 250; 1930, 30, 11, 411; 1931, 31, 11, 259. Trans. Amer. min. met. Engrs. 1929, 83, 56; 1932, 99, 282; D. J. McAdam, R. W. Clyne and G. W. Geil, Bur. Stand. J. Res. 1934, 13, 527; 1940, 24, 685; 1941, 26, 135; Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1941, 41, 696.
18. H. J. Gough, J. Inst. Met. 1932, 49, 17.
19. D. S. Kemsley, Nature 1955, 175, 80; «Mining and Quarrying Engineering», сент. 1956; R. W. Manuel, Corrosion 1947, 3, 415.
20. J. McKeown, D. N. Mends, E. S. Bale and A. D. Michael, J. Inst. Met. 1954, 83, 69.
21. A. J. Gould, J. Iron St. Inst. 1949, 161, 11, (особ. фиг. 3).
22. U. R. Evans and M. T. Simnad, Proc. Roy. Soc. (A) 1947, 188, 372, (особ. стр. 383); J. Iron St. Inst. 1947, 156, 531; H. K. Farmer and U. R. Evans, J. Inst. Met. 1955—56, 84, 413.
23. B. P. Haigh, J. Inst. Met. 1917, 18, 55; H. J. Gough and D. G. Sopwith, J. Inst. Met. 1932, 49, 93, (особ. стр. 97); 1935, 56, 55 (особ. стр. 58); D. J. McAdam, Chem. met. Engng. 1921, 25, 1081; Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. 1932, 99, 282; A. J. Gould,

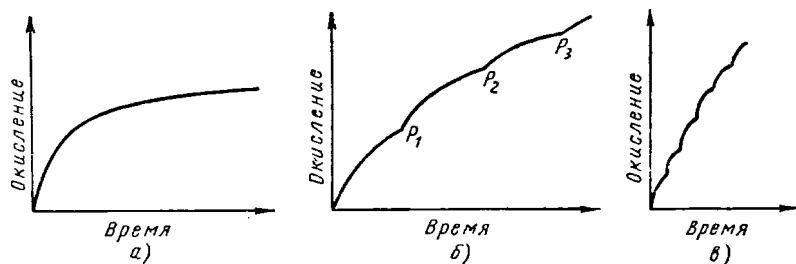
- Engineering 1933, 136, 453; 1934, 138, 79; A. J. Gould and U. R. Evans, J. Iron St. Inst. 1944, 149, 109P; J. N. Kenyon, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1940, 40, 705; C. G. Fink, W. D. Turner and G. T. Paul, Trans. electrochem. Soc. 1943, 83, 377, особ. стр. 383; U. R. Evans and M. T. Simnad, Proc. Roy. Soc. (A) 1947, 188, 372; J. Iron St. Inst. 1947, 156, 531; N. P. Inglis and G. F. Lake, Trans. Faraday Soc. 1931, 27, 803; A. M. Binnie, Engineering 1929, 128, 190; F. L. Laque, Corrosion 1957, 13, 303f (особ. фиг. 23, стр. 311t); H. J. Gough, Fatigue of Metals (Benn); H. W. Foster and V. Seliger, Mech. Engineering (C. H. A.) 1944, 66, 719; J. McKeown, Metallurgia 1950, 42, 189 (особ. стр. 195) — машины для испытания на усталость при высоких температурах.
24. U. R. Evans и M. T. Simnad, Proc. Roy. Soc. (A) 1947, 188, 372; J. Iron St. Inst. 1947, \*156, 531.
25. I. J. Gerard and H. Sutton, J. Inst. Met. 1935, 56, 29.
26. N. P. Inglis and E. C. Larke, J. Inst. Met. 1954—55, 83, 117; T. P. Hoar, J. Inst. Met., 1954—1955, 83, 556. P. Lacombe, Trans. Inst. Met. Finishing 1954, 31, 1, особ. фиг. 5.
27. А. В. Шрейдер, А. В. Бялобжеский, З. Г. Загеченко и Б. В. Серебренников, Металловедение и обработка металлов, 1956, 4, 14; W. N. Bradshaw and S. G. Clarke, J. Electrodep. tech. Soc. 1945, 24, 147 (особ. стр. 161); S. G. Clarke, частное сообщение, 14 марта 1958.
28. N. P. Inglis and E. C. Larke, J. Inst. Met. 1954—55, 83, 117; W. H. L. Hooper and N. P. Inglis, Chem. and Ind. (Lond.) 1954, стр. 1334 (особ. стр. 1343).
29. W. J. Plankenhorn, J. Amer. ceram. Soc. 1954, 37, 281.
30. J. N. Kenyon, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1940, 40, 705.
31. R. C. Miller, A. W. Brunot, Welding Journal, 1954, 33, 275S.
32. W. L. Williams, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1949, 49, 683.
33. Bertin «Chrome dur» 1948, стр. 33.
34. R. H. D. Barklie and H. J. Davies, Proc. Instn. mech. Engrs. 1930, том. 1, стр. 731.
35. C. Williams and R. A. F. Hammond, Trans. Inst. Metal. Finishing 1955, 32, 85; J. O. Almen, Product Engineering (New—York) June 1951, стр. 109; E. R. Gadd, Internat Conference on Fatigue of Metals (Inst. mech. Engr. and A. S. M. E.) 1956; L. Mehr, T. T. Oberg and J. Teres, Monthly Rev. Amer. Electroplaters Soc. 1947, 34, 1345.
36. D. A. Fanner, R. A. F. Hammond, Trans. Inst. Metal. Finish., Зима 1958—1959, 36, 32.
37. C. Williams and R. A. F. Hammond, Trans. Inst. Metal Finishing 1957, 34, 317; R. A. F. Hammond, частное сообщение, 14 марта 1958.
38. H. K. Farmerу, частное сообщение, 10 июня 1958.
39. A. Steer, J. K. Wilson and O. Wright, Aircraft Production 1953, 15, 242.
40. C. G. Fink, W. D. Turner and G. T. Paul, Trans. electrochem. Soc., 1943, 83, 377.
41. A. J. Gould and U. R. Evans, Iron St. Inst. Special Reports 1939, 24, 325.
42. R. B. Waterhouse, «Fatigue of Metals» refresher course 1955, стр. 105 (Institution of Metallurgists).
43. A. J. Gould and U. R. Evans, J. Iron St. Inst. 1948, 160, 164.
44. D. N. G. Cledwyn-Davies, Proc. Inst. mech. Engrs. 1955, 169, 83.
45. N. B. Brown, аннотация, J. Iron St. Inst. 1951, 169, 199.
46. N. P. Inglis and G. F. Lake, Trans. Faraday Soc. 1931, 27, 803; 1932, 28, 715.
47. N. Stuart and U. R. Evans, J. Iron St. Inst. 1943, 147, 131P; G. L. Kehf and C. M. Offenhauer, Trans. Amer. Soc. Metals. 1940, 28, 238. J. S. Jackson, Internat. Conference on Fatigue of Metals (Inst. mech. Engrs. and A. S. M. E.) 1956.
48. A. Royez and J. Pomey, Rev. Metallurg. 1959, 56, 122.

## ГЛАВА XVIII

### ДРУГИЕ ВИДЫ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ

#### ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

**Самоторможение сухого окисления и невозможность его появления, если пленка удаляется механически.** В предыдущих главах мы встречались со случаями, когда металл начинает окисляться быстро, но также быстро образует защитную пленку, так что скорость разрушения становится ничтожно малой; такая самозащита позволяет применять «неблагородный металл» без предварительного нанесения защитного покрытия. Неблагородный металл, экспонированный в относительно сухом воздухе (относительная



Фиг. 120. Окисление сухим воздухом:

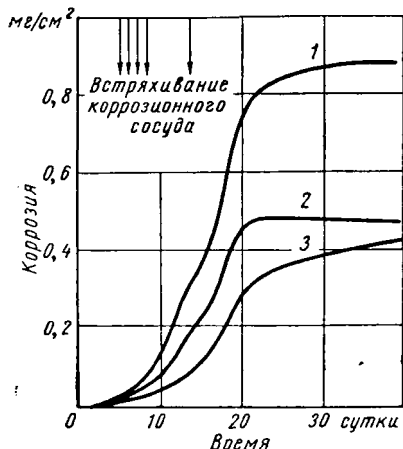
*а* — с пленкой, тормозящей окисление; *б* — с пленкой, разрушающейся в точках  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$ ; *в* — с пленкой, разрушающейся часто, причем образуется почти прямая линия.

влажность ниже 40 %), обычно не подвергается заметным изменениям. Если такой металл вначале свободен от окисной пленки, он будет быстро покрываться невидимой пленкой, но окисление прекратится до того, как появятся видимые глазом изменения. Для некоторых металлов, например железа, это не соблюдается в случае влажного воздуха.

Полагая, что процесс окисления почти сухим воздухом выражается кривой, приведенной на фиг. 120, *а*, то становится ясным, что если в некоторые моменты ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ , . . . и т. д.), пленка удалена или полностью разрушена, то быстрое разрушение возобновится (фиг. 120, *б*). Если разрушение повторяется через достаточно короткие промежутки времени, мы получим кривую (фиг. 120, *в*), мало отличающуюся от прямой линии, угол наклона которой приближается к углу наклона начального участка кривой *А*, при условии, если разрушение окисной пленки в каждом случае достаточно полное. Это положение остается действительным для пленок различной природы. Как показано в главе II, остается мало сомнений в том, что пленка, образующаяся при сухом окислении, представляет собой окисел. Однако совместное механическое действие и химическое изменение должно вызывать большее разрушение, чем каждое в отдельности, в том случае, если окисная пленка любого известного состава стирается или теряет свои защитные свойства легче, чем аналогичный слой неизмененного пластичного металла.

Это положение остается справедливым даже в отсутствии температурного воздействия или рекристаллизации. Однако значительное местное повышение температуры, которое часто сопровождает механическое разрушение, будет увеличивать скорость химического воздействия и будет увеличивать предельную толщину пленки до возникновения процесса торможения. Таким образом, повышение температуры, хотя и не является решающим фактором, однако может иногда играть роль в увеличении разрушения.

Более того, то обстоятельство, что некоторые виды механического воздействия дезориентируют поверхностные атомы и делают их способными удаляться с поверхности при небольшой затрате энергии, приводит к увеличению химической активности.



Фиг. 121. Коррозия чистого алюминия в нормальном растворе хлористого калия; показано отдельно разрушение, связанное с выделением водорода и поглощением кислорода (Чемпион): 1 — общая коррозия; 2 — поглощение кислорода; 3 — выделение водорода.

Можно предположить, что уменьшение скорости окисления, показанное на фиг. 120, а, происходит не за счет образования сплошного окисного слоя на всей поверхности, а в основном за счет недостатка поверхностных атомов в особо активном состоянии; однако сходство между кривыми, характеризующими процессы окисления, на отожженных и прокатанных поверхностях одного и того же металла говорит за то, что на практике образование окисных пленок является основной причиной, вызывающей уменьшение высокой начальной скорости окисления<sup>1</sup>. Даже, если принять за основу положение об израсходовании активных атомов разрушенной кристаллической структуры, то вывод получается тот же самый; механическое воздействие, прилагаемое непрерывно или периодически, помимо удаления окисла переводит металл в химически активное состояние, что еще больше подтверждает

вывод, что совместное (химико-механическое) действие будет приводить к большим разрушениям, чем разрушение, которое можно ожидать отдельно от химического и механического воздействия.

**Самоторможение мокрой коррозии и невозможность его возникновения при механическом удалении пленки.** В условиях полного погружения некоторые металлы продолжают корродировать со скоростью, которой нельзя пренебрегать (сталь и цинк в растворах хлоридов). Другие металлы, как, например, алюминий, ведут себя по-другому; в растворах хлоридов алюминий подвергается коррозии со скоростью, которая вначале возрастает со временем, затем колеблется и наконец уменьшается, как показано на кривых Чемпиона (фиг. 121); эти кривые были получены газометрическим способом, основанном на методе Бенгоу [2].

Детальное объяснение этих кривых было дано Чемпионом, однако здесь они приведены для того, чтобы показать, что образующаяся на воздухе и обычно присутствующая на алюминии пленка требует некоторого времени для своего разрушения, после чего наблюдается период быстрой коррозии до момента возникновения новой более совершенной пленки. Ясно, что если в результате механического действия защитная пленка непрерывно удаляется или нарушается, можно ожидать постоянной высокой скорости разрушения.

<sup>1</sup> Вернон нашел, что кривые окисления холоднокатаного и отожженного алюминия одинаковой чистоты не отличаются друг от друга; алюминиевые образцы разной чистоты в одном и том же состоянии дают различные кривые [1].

**Типы механических разрушений на металле, покрытом окисной пленкой.** Поверхность металла подвергается разрушению при ударе или при нажатии каким-либо предметом, а также при параллельном с поверхностью металла сдвиге этого предмета. В первом случае ударяющие частицы могут быть: 1) твердыми веществами, как например, дробь или гравий, применяющимися для удаления окалины, или 2) жидкими, как например, удар капелек воды по турбинным лопаткам, и 3) газообразными веществами, как например, водяные пузырьки, увлекаемые потоком воды, которые ударяются о поверхность и отскакивают от нее (часто разрушаясь в это время), 4) вакуумными пустотами, как например, когда нестабильные пустоты в водяном слое, содержащие пары воды и возможно газы с низкой упругостью паров разрушаются на поверхности или вблизи поверхности, образуя часто волнообразное сжатие. Возможно, что турбулентность в водяном потоке играет существенную роль в разрушениях, имеющих место при распадении вакуумных пустот — взгляд, развиваемый Каллисом. Специальный вид разрушения, вызываемый ударом воздушных пузырьков в условиях, когда они разрушаются с образованием большого числа очень мелких пузырьков, по-видимому объясняется возникновением сложной системы напряжений, где некоторые составляющие способствуют разрушению пленки, а другие — удалению частиц разрушенной пленки.

Теперь, локализованный удар по свободной от пленки поверхности металла может привести к вдавлению поверхности металла в этой точке. Если давление превосходит предел упругости, то металл подвергается остаточной деформации; если давление не достигает предела упругости, поверхность металла восстанавливает свою первоначальную форму. Мало вероятно, чтобы металл мог разрушиться, за исключением случая очень хрупкого металла или в случае, когда металл приобрел хрупкость за счет предшествующей многократной холоднойковки. Если, однако, металл несет на себе окисную пленку — вещество, ограничивающее ковкость металла, давление на металл может вызвать растрескивание пленки; в случае, если приложенное напряжение превосходит предел упругости металла, трещины в пленке окисла останутся; в том случае, если напряжения в металле чисто упругие, трещины в окисной пленке могут частично закрыться, однако края их не сварятся полностью и пленка останется неплотной. Непрерывный удар по одной и той же точке, по-видимому, делает возможным непрерывное химическое действие, в результате чего мы видим, что ударное действие, которое само по себе приводит к незначительному механическому повреждению металла, может привести к серьезному химическому разрушению. Случай движения параллельно поверхности несколько отличается от предыдущего. Если две пластины, которые кажутся «гладкими» на глаз, прижаты друг к другу, они в действительности контактируют друг с другом в ограниченном количестве точек, где на одной из поверхностей существуют микроскопические выступы; когда одна поверхность скользит по другой, то на участках микровыступов создаются условия, похожие на те, которые создаются, если по пластине движется игла под определенной нагрузкой, оставляя за собой канавку, образующуюся в результате деформации металла. Образование видимой царапины на ковком металле не обязательно происходит с разрушением большого количества металла, если на его поверхности нет окисной пленки. Обычно предполагают, что в тех случаях, когда на поверхности металла присутствует пленка, то царапание удаляет пленку, однако часто этого не наблюдается. Если окисел (или другое вещество, составляющее пленку) тверже, чем металл, то по-видимому, пленка ломается и вдавливается в мягкий металл, а не срезается. Однако, поскольку поверхность царапины должна быть больше, чем исходная поверхность до нанесения царапины, вещество окисной пленки не может покрыть ее полностью и особенно по обоим краям царапины остаются канавки свободные от окисной пленки (см. фиг. 28, б,

стр. 107). Мысль о том, что окисную пленку можно снять полностью путем шлифовки наждачной бумагой, возможно возникла в связи с тем, что шлифовка луженого горячим методом металла приводит к исчезновению цветов побежалости и делает металл серебристым, однако это обстоятельство еще ничего не доказывает; разрушение пленки на отдельные частицы будет изменять оптические условия, необходимые для возникновения цветов побежалости. Опыты, основанные на методе, описанном на стр. 106, показывают, что большая часть окисла разрушается и вдавливается в металл. Однако, хотя абразивная обработка не всегда удаляет окисел, она безусловно нарушает пленку и делает ее не защитной. Через определенное время в местах нарушения пленки образуются новые пленки, но если механическое воздействие продолжается на одних и тех же участках, то химическое действие, по-видимому, продолжается непрерывно.

Таким образом, создается впечатление, что движение относительно друг друга двух поверхностей, из которых одна или обе металлические, может привести к тому, что химическое воздействие будет продолжаться в таких условиях, в которых в отсутствие механического действия оно могло бы затормозиться, и что в некоторых случаях химическое действие будет происходить без существенного механического удаления материала.

Обычно, однако, движение двух поверхностей относительно друг друга снимает определенное количество материала и в большинстве случаев удаляемый материал содержит как окислы, так и металл; на поверхности, подготовленной абразивной обработкой с последующей механической полировкой, будет существовать смешанная зона из металла и окисла и в этом случае невозможно удалить окисел без удаления металла. Удаление того и другого делает металл чистым и активным, однако трудно строго определить соответственно доли разрушения за счет механического и химического воздействия, поскольку первое делает возможным протекание второго процесса; разрушение от совместного действия нельзя выразить суммой эффектов, получающихся от механического и химического воздействия, обычно сюда включаются еще величины, определяющиеся одновременно механическими и химическими факторами, так что становится бессмысленным говорить, например, что разрушение на  $x\%$  механическое и на  $(100 - x\%)$  химическое (стр. 690).

#### ИЗНОС И ФРЕТТИНГ

**Износ.** Наши знания в области износа, вызываемого движением относительно друг друга двух гладких, но не лишенных трения поверхностей, в большой мере базируются на широких работах Боудена и его сотрудников и последних работах Хирста. Эти работы не имеют прямого отношения к коррозии, однако те, кто изучает совместное действие механического и химического факторов, не должны пренебрегать приведенными в них сведениями. Основные работы группы Боудена опубликованы в литературе [3]. Другие развиваемые взгляды опубликованы в литературе [4], труды группы Хирста — в литературе [6].

Исследования Боудена показали, что скольжение не непрерывный процесс и что он состоит из попеременного «удара» и «скольжения». Удар возможно происходит в результате процесса сварки на микровыступах, где обе поверхности находятся в действительном контакте; это обстоятельство делает временно невозможным сдвиг одной поверхности относительно другой до тех пор, пока накапливающиеся напряжения становятся достаточно большими для того, чтобы разрушить мостик и привести к внезапному быстрому сдвигу, который часто сопровождается высокой температурой. При некоторых условиях относительно легкоплавкие металлы могут нагреваться до температуры плавления, тогда как на других металлах наблюдается мгновенное повышение температуры в отдельных точках до  $500$  или даже  $1000^\circ \text{C}$ . С этого момента разрушение сварного мостика становится возможным за счет переноса



материала с одной поверхности на другую и в действительности наблюдается. После того как медная поверхность скользила по стальной, на стальной поверхности можно было обнаружить прилипшие частицы меди.

Мак Фарлан и Тебор показали, что существует тесная связь между коэффициентом трения и коэффициентом адгезии.

Присутствие окисной пленки будет в значительной степени препятствовать свариваемости, и опыты показали, что если два металла были тщательно очищены в вакууме, трение становится необычно большим; оно уменьшается как только в систему выпускаются даже следы кислорода. Сульфидные, хлоридные и иодидные пленки также способствуют уменьшению трения. Действительно некоторые вещества, вводимые в смазочные масла для уменьшения трения, содержат сернистые и хлористые соединения и могут способствовать образованию пленок, предотвращающих возможность сваривания. Сульфиды и хлориды обычно имеют более низкую температуру плавления, чем металлы, и это дает определенное преимущество; в случае наличия окисной пленки возникает опасность плавления металла под толстой пленкой с нежелательным результатом. Возможность такого явления рассматривается Финчем (см. ниже).

Различные вещества, добавляемые в смазочные масла для улучшения их смазочных свойств, могут действовать по-разному. Бик полагает, что благоприятный эффект от трикрезолфосфата, введенного в правильной пропорции, заключается в том, что он разрушает выступы на металле и, таким образом, увеличивает гладкость поверхности; слишком большое его количество увеличивает износ, как и следовало ожидать.

Присутствие регулируемого количества органической кислоты значительно улучшает смазочные свойства углеводородного масла, реагируя с металлом с образованием мыла, которое представляет собой настоящее смазочное вещество. Обычно хорошая смазка получается только в тех условиях, когда могут образовываться мыла; углеводороды без добавки жирных кислот обычно обладают плохими смазочными свойствами. Боуден указывает, что цинк, кадмий, медь и магний хорошо скользят, если они смазаны парафиновым маслом, содержащим 1% лауриновой кислоты, тогда как платина, никель, хром и алюминий, которые не образуют мыл, дают «ударное скольжение». Лауриновая кислота, которая плавится при 44° С, будет хорошо смазывать сталь до температуры 110° С, которая возможно соответствует температуре плавления или размягчения лаурата железа.

Ясно, что все эти добавки должны делаться осторожно. Избыток кислоты, который может получиться случайно за счет окисления, приводит к нежелательным результатам, поэтому часто к смазкам добавляются ингибиторы для предотвращения такого окисления. Кроме того, смазочные масла, которые обработаны хлористыми соединениями для уменьшения трения во время эксплуатации, могут создать на поверхности металла условия, благоприятные для коррозии, если эти поверхности после удаления смазки подвергаются действию влажного воздуха — вопрос изучавшийся Буковики. Более подробную информацию см. в литературе [5].

Много сведений по вопросу о переносе материала с одной поверхности на другую в процессе их взаимного трения получено в работах, проведенных в лаборатории Хирста. В исследованиях Керриджа и Ланкастера валик из латуни был впрессован во вращающееся кольцо из твердого сплава, **стеллита**. Латунный валик подвергался облучению в атомном реакторе и затем выдерживался некоторое время до исчезновения короткоживущих изотопов, так что основная оставшаяся радиоактивность определялась изотопом цинка с периодом полураспада 250 суток. Таким методом оказалось возможным измерить перенос латуни на стеллит. Было найдено, что этот процесс имеет две стадии; вначале латунь переносится на стеллит в ничтожных количествах и в результате последующего переноса на близлежащие точки,

создает на отдельных участках пленку; эти участки увеличиваются в размерах и в толщине. Когда пленка возрастает примерно в 50 раз по сравнению с начальным размером единичной перенесенной частички, пленка отслаивается благодаря изменению давления и растяжению. Она отслаивается в виде лепестка примерно прямоугольной формы; эти лепестки собираются и образуют «осколки износа» (подробно см. работы [6]).

**Фреттинг.** Отличается от износа тем, что он возникает в таких местах, где конструктор не предусматривал возможности реального движения одной плоскости относительно другой, где фактически наблюдается вибрационное движение с микроскопической амплитудой. Например, две поверхности деталей какой-либо машины или двигателя, плотно соединенные болтами так, что теоретически они представляют собой одно целое, могут на практике в результате вибрации или по другим причинам подвергаться незначительному сдвигу относительно друг друга. Таким же образом две плоские металлические пластины, наложенные одна на другую и упакованные вместе, могут во время транспортировки немного смещаться одна относительно другой и подвергаться разрушению, которое по своему характеру напоминает фреттинг-коррозию машин. Основная разница в условиях, вызывающих износ и фреттинг, заключается в том, что износ возникает тогда, когда имеется движение одной поверхности относительно другой только в одном направлении и на большие расстояния, так что продукты разрушения не накапливаются в одной точке, тогда как при фреттинге относительное положение двух поверхностей относительно друг друга остается постоянным за исключением того, что они подвергаются едва видимому вибрационному смещению, в результате чего накопление продуктов разрушения становится возможным. Скорость относительного движения при фреттинге обычно значительно меньше, чем при истирании. Основное химическое различие этих двух процессов заключается в том, что присутствие кислорода, следы которого уменьшают истирание, напротив увеличивает разрушение за счет фреттинга, который в присутствии кислорода рассматривается как фреттинг-окисление или фреттинг-коррозия.

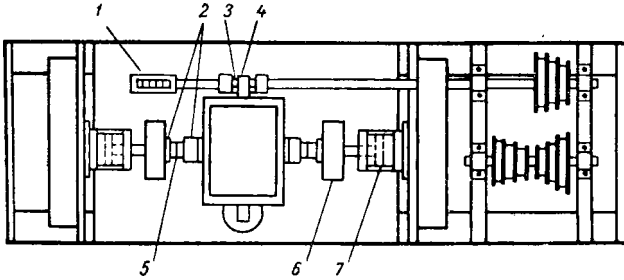
Необходимо отметить, что фреттинг часто возникает в машинах и двигателях во время их транспортировки. Автомобили после перевозки по железной дороге в больших железнодорожных вагонах иногда подвергаются фреттингу между лепестками ламельных пружин и в бороздках шариковых подшипников; разрушение бывает более серьезным, чем в случае, если автомобили переправляются собственным ходом. В авиации фреттинг был обнаружен между сболченными или склепанными листами или на краях валиков с установочной шпилькой; в этом случае мелкие трещины часто распространяются от места, подвергающегося фреттингу. Штабеля алюминиевых листов и контейнеры для пищевых продуктов, транспортируемые по железной дороге, подвергаются разрушению за счет фреттинга, если они соприкасаются между собой. Разрушения контактов в электрическом выключателе могут возникать в результате вибрации. В машине для определения усталости металла фреттинг иногда возникает на образце в местах зажимов, в результате чего разрушение происходит не на том месте, где исследователь его ожидает, а на участке, где его совсем не должно быть.

Прекрасный обзор по фреттинг-коррозии был составлен Уотерхаузом и другими авторами [7].

**Лабораторные исследования фреттинга.** Машина, используемая Томлинсоном, Торном и Гсфом в их классических опытах, состоит из трех колец коаксиально укрепленных со смещенными относительно друг друга центрами, создающими вибрацию. Проведенные работы показали, что для фреттинга требуется движение относительно друг друга; когда вибрация была столь мала, что вызывала лишь упругую деформацию металла, то никаких разрушений не наблюдалось. Во время первых циклов каждого опыта

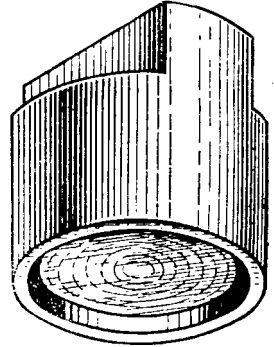
длина сдвига была обычно больше, чем устанавливаемая в дальнейшем, однако в этот начальный период свободного скольжения разрушения не наблюдалось, тогда как позже, когда адгезия поверхностей начинала тормозить скольжение, начинало развиваться разрушение.

Машина, разработанная в лаборатории Юлига (фиг. 122), включала два цилиндрических образца диаметром в 25 мм (фиг. 123), из которых один подвергался вибрационному движению. Была предусмотрена возможность изменения скорости от 56 до 3000 циклов в минуту, тогда как величина скольжения могла устанавли-



Фиг. 122. Прибор для исследования фреттинг-коррозии (Юлиг, Тирней и Маккленин).

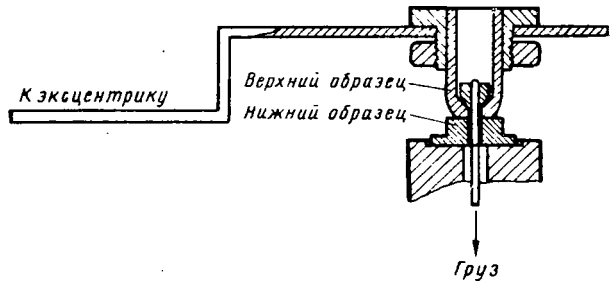
1 — противовес; 2 — подвижные стойки; 3 — эксцентрик; 4 — качалка; 5 — образцы; 6 — концевые раструбы; 7 — поршень.



Фиг. 123. Образец для изучения фреттинг-коррозии в аппарате Юлига.

ваться при помощи специального кулачкового валика на любую величину до 0,2 мм. На стали (0,15% С) скорость коррозии уменьшалась в течение короткого начального периода притирки и далее оставалась постоянной; потеря веса, получавшаяся после 67 800 циклов, была пропорциональна длине скольжения. Увеличение давления сначала приводило к увеличению потери веса, но затем уменьшала ее, по-видимому, за счет уменьшения длины скольжения при плотном прижатии поверхностей друг к другу. Аппарат, сконструированный Томлинсоном для его работы с Торном и Годжем и позднее использованный Райтом и Рольфом, показан схематически на фиг. 124.

Верхний образец изготовлен в виде кольца шириной в 1 мм и средним диаметром 1,5 см и вибрирует относительно нижнего образца. Нагрузка осуществляется при помощи штока, проходящего через оба образца, а вибрация производится при помощи рычага, прикрепленного к верхнему образцу и к эксцентрику, вращающемуся со скоростью 2300 об/мин; приспособление дает скольжение по окружности с небольшим наложенным радиальным сдвигом.



Фиг. 124. Схема аппарата Райта для изучения фреттинг-коррозии.

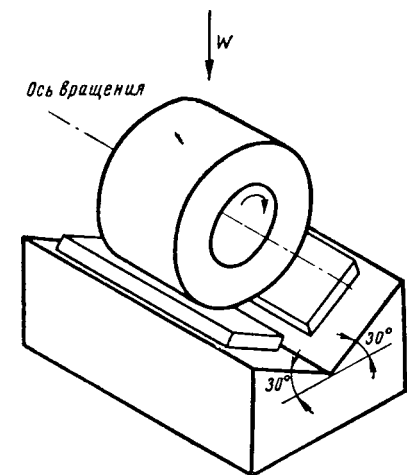
Прибор Халлидейя и Хирста состоит из цилиндрической втулки, опирающейся на две прокладки, закрепленные на поверхности V-образного блока (фиг. 125); груз подвешивается на валу, проходящем через втулку; вибрация осуществляется виброгенератором, а величина силы трения получается из соотношения между вольтажом и током, применяемым для вращения вала. Они также измерили электрическое сопротивление контактов, как

в случае, когда образцы вибрируют, так и при отсутствии вибрации [8].

В работах Юлига степень разрушения определялась по потере веса. Райт оценивал разрушение при помощи тщательной полировки нижних поверхностей, определяя потерю веса, получающуюся за счет удаления царапин. Это значительно увеличило чувствительность метода, так как царапины  $10^{-5}$  см соответствуют изменению веса 0,2 мг, однако, следует отметить, что измеренная потеря веса после полировки не пропорциональна количеству металла, разрушаемого при фреттинге; если при фреттинге образовались бороздки полукруглого поперечного сечения, потеря веса после полировки должна быть пропорциональна квадратному корню из величины разрушения за счет фреттинга. Аналогичная оценка разрушения использовалась Халлидейм и Хирстом, которые высказали неко-

торые предположения относительно влияния формы царапин.

Халлидей и Хирст получили различные результаты в зависимости от того была ли амплитуда вибрации валика (более 300 микрон) или мала. При небольших амплитудах тонкая окисная пленка, присутствующая в начальный момент на поверхности (считают, что она имеет состав  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), обеспечивала защиту против сваривания между двумя металлическими поверхностями в течение небольшого числа циклов. В этом случае наблюдался мягкий пластичный износ, образующий более гладкую, чем исходная, поверхность. На более поздних стадиях пленка разрушалась и возникала сварка; при длительном трении свободные окисные частички становились видимыми (сначала черные, а затем красные), после чего поверхность становилась исключительно гладкой.



Фиг. 125. Схема вибрационного аппарата Халлидея и Хирста.

При больших амплитудах вся поверхность, где имел место истинный контакт, становилась ровной и образовывались большие участки сваривания. Появлялись царапины, имеющие длину, соответствующую амплитуде вибрации, и расположенные соответственно с металлическими частицами, прилипшими ко второй поверхности — по-видимому, перенесенными с одной поверхности на другую за счет процесса «вспахивания», затем появляется небольшое количество свободных блестящих осколков и затем свободных частиц, сначала больших и черных (диаметром  $1 - 0,1$  мк), а позже красных (с размером частиц менее  $100\text{\AA}$ ). Оба вида частиц были исследованы методом электронной дифракции и было обнаружено, что они представляют собой  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , однако можно вообще предположить, что черные частицы большего размера могут содержать в своем центре частицы магнетита.

Измерения трения, проведенные этими авторами, дали неожиданные результаты. Значительное увеличение трения наблюдалось только при амплитудах более 300 мк, и чем выше была нагрузка, тем дольше был период большого трения. Позже коэффициент трения падал до очень низкого значения, равного примерно 0,05 — значения, обычно не наблюдавшегося в отсутствии смазки, за исключением такой пластмассы как тефлон. Для малых амплитуд и нагрузок первоначальный период высокого значения коэффициента трения был очень коротким, и коэффициент трения быстро падал до значения 0,05. Халлидей и Хирст приписывают низкое значение коэффициента трения свободным осколкам, выполняющим роль как бы «шарикоподшипников». Они показали, что после прекращения опыта и удаления «оскол-

ков» были получены вновь высокие значения коэффициента трения, хотя и временно.

Халлидей и Хирст объясняют пагубность фреттинг-коррозии, полагая, что «она обычно концентрируется на очень небольших участках поверхности; тогда как при движении в одном направлении участки поверхности, несущие нагрузку, непрерывно меняются; износ поэтому распределяется на всю поверхность и оказывается менее серьезным».

Цитируемая работа должна быть более тщательно изучена, а инженер должен сам решать вопрос о том, является ли наблюдаемое разрушение результатом фреттинг-коррозии или результатом истирания, сосредоточенным на небольшой поверхности.

Некоторые авторы утверждали, что частота не влияет на величину разрушения за счет фреттинга, однако не всегда ясно, производили ли они сравнения величины разрушения, получающиеся за одинаковое время или за одинаковое число циклов. По этому вопросу однако исчерпывающую информацию дают Фенг и Улиг; они утверждают, что для постоянного числа циклов разрушение не зависит от частоты сдвигов длиной 0,01 мм, тогда как для больших сдвигов (от 0,09—до 0,24 мм) разрушение больше при меньшей частоте. Можно сомневаться в том, чтобы в условиях эксплуатации могли наблюдаться сдвиги большей длины; результаты опытов некоторых других исследователей возможно характеризуют явления при сдвигах поверхностей больших, чем могут наблюдаться на практике.

Фенг и Улиг установили, что на прокатанном стальном образце, вращающемся в сухом воздухе, максимальное разрушение наблюдалось при  $-150^{\circ}\text{C}$  и постепенно уменьшалось с повышением температуры до  $0^{\circ}\text{C}$ , затем резко уменьшалось и после нагрева до  $50^{\circ}\text{C}$  устанавливалось на постоянном уровне; возможно, что вода действует как смазка, а лед не дает смазывающего эффекта. Предположение, что при низких температурах возникают хрупкие составляющие, а при высоких пластичные, требует внимания.

Приспособление, введенное Мак-Довеллом, привлекает внимание, поскольку в этом случае требуется лишь небольшое вибрационное движение — в результате чего устраняется несовершенство некоторых машин для испытаний, которые дают сдвиг на длину большую, чем та, которая может возникнуть в практических условиях. Образец, применяемый для испытаний, представляет собой стержень, помещенный в обычную машину для определения усталостной прочности с наложением нагрузки в четырех точках (стр. 655) так, что он подвергается лишь незначительному попеременному изгибу при вращении. При помощи установочной пружины к стержню прижимается прокладка. Если бы не было изгиба, то прокладка всегда давила бы на одну и ту же точку, однако, поскольку на стороне трений, где установлена прокладка, образуется небольшая выпуклость, то небольшая вогнутость, получается некоторый сдвиг то в одном, то в другом направлении, который может вызывать фреттинг [9].

**Влияние атмосферы на фреттинговое разрушение.** Большинство современных исследователей согласны с тем, что разрушение больше в присутствии кислорода, чем в его отсутствие, несмотря на неудачу некоторых ранних исследователей, которые пытались устранить разрушения удалением кислорода. Сакманн и Райтмайер обнаружили меньшее разрушение в вакууме или в защитных атмосферах таких, как азот и водород, по сравнению с воздухом.

Фенг и Юлиг нашли, что разрушение на стали в азоте составляет лишь примерно одну шестую часть от разрушения в кислороде; в предыдущем случае «осколками» являлось металлическое железо, тогда как в присутствии воздуха образовывались окислы.

«Осколки» стали обычно были красно-коричневые и их называли «какао». Если доступ кислорода не сильно ограничен, главной составной частью «осколков» является  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как было показано рентгеновскими исследованиями Корнелиуса и Болленрада, а также Дайса. Такие же результаты дали исследования Райта методом электронной дифракции. Однако, если доступ кислорода прекращается, образуются черные продукты, которые представляют собой, по данным Райта, магнетит или возможно  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (трудность определения была отмечена на стр. 32). В некоторых странах считали, что наблюдаемые черные продукты должны представлять собой металлическое железо, и некоторые эксперименты, которые широко были показаны в кинофильме, часто интерпретируются в этом смысле; шар из хромистой стали подвергался истиранию о поверхность стеклянной плиты; таким образом, изменения можно было наблюдать в микроскоп; цвет «осколков» в начальный момент был действительно черным, а коричневые продукты образовывались в дальнейшем из черных. Однако из этого еще не следует, что черные продукты представляют собой металлическое железо; Райт нашел, что черные «осколки» представляют собой не металл, а окисел.

Читатель должен сам сравнить справедливость приведенных данных [10]. Некоторые исследователи сообщают о присутствии азота в продуктах истирания, однако еще не достаточно ясно, попадает ли он в продукты истирания из воздуха или из металла [11].

**Механизм разрушения при фреттинге.** Возможно, что если воздух удален, то разрушение протекает по механизму, сходному с истиранием, и действительно превращение металла в металлический порошок может играть некоторую роль даже в присутствии кислорода; Сакман и Райтмайер (см. выше), применяя пьезо-электрическое приспособление, обнаружили, что скольжение было не непрерывным и давало характеристики ударного скольжения. Они также отметили, что хотя разрушение было обычно большим в присутствии кислорода, чем в вакууме, силы трения были обычно меньше, таким образом показывая аналогию с истиранием. Ясно, что металлический порошок, образующийся при этом, может в дальнейшем окисляться с момента образования и с течением времени, чем и объясняется появление окислов в «осколках». Однако это обстоятельство не объясняет, почему кислород увеличивает разрушение металла.

Одно из возможных объяснений заключается в том, что образующийся в ряде случаев окисел тверже металла; окись алюминия тверже, чем алюминий, окись железа тверже, чем малоуглеродистая сталь. Если это объяснение справедливо, то скорость разрушения должна была бы увеличиваться с накоплением «осколков» твердой окиси, действующей в качестве абразива. Кривые изменения разрушения со временем действительно иногда дают участки, где скорость разрушения возрастает во времени, и эти участки действительно можно объяснить на этой основе. Однако в некоторых опытах скорость разрушения как будто бы устанавливается на постоянном уровне или даже несколько уменьшается во времени. Периоды, в течение которых скорость разрушения остается постоянной, могут быть связаны с тем, что если вся поверхность уже покрыта абразивными частицами, то дальнейшее увеличение их числа не может ухудшить положения; или же эти участки характеризуют такое положение, при котором абразивные частички удаляются из рисок с такой же скоростью, с которой они образуются. Если высказанное объяснение справедливо, то фреттинг даже в присутствии кислорода должен исчезать при таких условиях, когда металл или сплав тверже, чем их окислы. Попытка реализовать такие условия полезна, поскольку, если она подтвердит высказанное предположение, то откроет нам пути борьбы с фреттингом, если же это предположение окажется полностью несостоятельным, то это даст нам возможность отбросить ошибочную бесполезную теорию.

Хирст указал на условия, при которых твердые частицы могут увеличивать локальные напряжения. Это может иметь место как при движении в одном направлении, так и при вибрации. Продукты истирания, образующиеся в подшипнике в пространстве между валиком и втулкой, занимают больший объем, чем углубления, образующиеся в металле, в результате чего их давление на единицу поверхности должно увеличиваться, и обе поверхности в конечном итоге плотно сцепляются. Ясно, что усилие, необходимое для разрушения заклинивания, должно производить разрушения на металле.

Много, однако, зависит от амплитуды. Халлидей рисует следующую картину этого явления. Сначала фреттинг разрушает естественную окисную пленку и приводит к свариванию двух металлических поверхностей. Затем в отсутствии масла образуются свободные окисленные «осколки». При малых амплитудах эти осколки выполняют роль шариков в подшипнике, и трение становится неожиданно малым ( $\mu < 0,1$ ). Если амплитуда увеличивается, то наблюдается тенденция к замене качения на скольжение, в результате чего поверхность подвергается абразивному разрушению; если поверхности представляют собой прокатанную сталь и алюминиевый сплав, то создается впечатление, что разрушение в основном происходит за счет абразивного действия твердых частиц окиси алюминия. Парафиновое масло предотвращает коррозию, но не обеспечивает настоящей смазки и, кроме того, увеличивает период, в течение которого может наблюдаться сварка; в присутствии воздуха этот период значительно короче [12].

Один из фактов, который как будто бы говорит в пользу приведенного выше объяснения фреттинг-коррозии твердыми абразивными частицами, — это влияние водяных паров на фреттинг. Обычно вода способствует окислительным процессам, однако Райт (стр. 676) нашел, что разрушения за счет фреттинга часто меньше при 50% относительной влажности, чем при 0%, или при 100%. Если образуется мягкая гидроокись вместо твердого окисла (даже временно) становится легко понять, почему при 50% относительной влажности разрушение мало. При 100% влажности необходимо постулировать другой механизм, основанный на большой скорости ржавления, причем ржавчина непрерывно стирается, открывая чистый металл. Против теории абразивного действия окислов говорит тот факт, что Мак-Довелл (стр. 679) получил сильный фреттинг между двумя поверхностями закаленной инструментальной стали. Кроме того, были описаны случаи, где очень твердая окись, образующаяся на алюминии, вызывала не больше разрушений, чем мягкая окись, образовавшаяся на цинковой поверхности. Матируемая поверхность в обоих случаях была из твердой стали [13].

Исследования Райта по фреттинг-коррозии чугуна напротив показывают, что величина разрушения уменьшается заметно с увеличением твердости; в отсутствие смазки более мягкое из испытанного железа разрушалось в 7 раз больше, чем самое твердое; в опытах с применением смазки поведение самого мягкого железа значительно улучшалось [14].

Само собой разумеется, что многое зависит от условий опыта и особенно от возможности удаления твердых «осколков». Халлидей и Хирст отмечают, что между валом и втулкой при плотной посадке скапливались «осколки» (занимающие больший объем, чем исходный металл), при этом будет в основном наблюдаться истирание, которое в конечном итоге приводит к усталостному разрушению; напротив, шестереночное соединение, в котором продукты истирания могут свободно удаляться, будут подвергаться меньшим разрушениям, хотя здесь будет ухудшение сцепления [15].

Инженер-практик должен внимательно изучить условия эксплуатации, прежде чем решить применить результаты какой-либо лабораторной работы, и должен применять их лишь только после того, как он будет полностью уверен, что эти результаты действительно отражают условия, наблюдаемые на практике.

Можно предположить еще второй механизм фреттингового окисления в сухих условиях; можно представить себе, что окисная пленка легко стирается, открывая металл для нового окисления, в результате чего разрушение протекает непрерывно. Это обстоятельство объясняет причину появления периодов постоянной скорости разрушения на основе принципов, показанных на фиг. 120 (стр. 671), тогда как случай, где скорость разрушения снижается во времени, объясняется в соответствии с предположением, что при заполнении бороздок осколками, поступление кислорода к центральным участкам замедляется. В такой стадии становится трудным представить себе возможность равномерной подачи кислорода ко всей поверхности, хотя, конечно, будут существовать отдельные каналы, по которым кислород будет поступать к отдельным точкам поверхности; отсюда следует, что окисление будет преимущественно проникать в глубь металла быстрее на одних участках, чем на других, образуя не равномерную пленку, а зону смеси металла и окисла, сходную с той, которая образовалась в опытах Вернона на поверхностях металла после абразивной обработки (стр. 58). Такая смесь металла и окисла может быть более хрупкой, чем неизменный металл, и действительно она быстро разрушается, открывая доступ к металлу в пластичном состоянии, лежащему под этой зоной. Такое объяснение ускоряющего влияния кислорода выдвигается Райтом и Эвансом [16].

Несмотря на недостаточную достоверность, приведенная ниже классификация условий, основанная на работах Финка, по-видимому, достаточно правильно отражает действительность и учитывает некоторые основные положения обеих теорий:

1) Если атмосфера инертна (свободна от кислорода) и движение происходит в одном направлении (или по крайней мере с большой амплитудой перемены направления, что имеет место в некоторых поршневых машинах), то разрушение мало; металлический порошок может образовываться, но легко удаляется.

2) Если атмосфера инертна, но движение состоит из вибрации с малой амплитудой, то образующиеся продукты задерживаются, но поскольку они не содержат твердых окислов, разрушения продолжают быть незначительными.

3) Если атмосфера представляет собой воздух, «осколки», образующиеся при вибрационном движении, содержат много твердого окисла, и износ ускоряется за счет их абразивного действия; в то же самое время кислород, проникающий к абразивно обработанной поверхности, образует хрупкую массу, содержащую окислы и металл; эта масса легче измельчается, чем обычный пластичный металл. Поэтому разрушение значительно.

**Фреттинг как причина усталости металла.** Было уже замечено инженерами — особенно в авиации, — что усталостные трещины развиваются на тех участках, на которых отмечается значительное разрушение за счет фреттинга. В связи с этим часто считают, что фреттинг является причиной усталости металла. Это не единственная возможная интерпретация того неоспоримого факта, что эти два вида разрушения сопутствуют друг другу; возможно также, что условия, которые способствуют фреттингу, также способствуют усталостному растрескиванию, так что оба явления имеют одну и ту же причину. Даже если бы мы приняли за основу мнение о том, что фреттинг и усталость не являются соответственно причиной и следствием, а что эти два явления возникают от одной общей причины, это не уменьшило бы значения фреттинга в инженерной практике, поскольку те участки, на которых наблюдается фреттинг, можно рассматривать, как участки, на которых могут возникать усталостные трещины, если не будут приняты соответствующие меры. Фреттинг более заметен в своих начальных стадиях, чем усталость, хотя конечный результат от усталостных трещин более катастрофичен. Отсюда следует, что обнаружение на каком-либо участке фреттинга должно



рассматриваться как сигнал тревоги, указывающий возможность появления усталости, или о том, что усталость уже возникла.

Однако вопрос о том, может ли фреттинг быть причиной усталости или по крайней мере сопутствовать ей, представляет только чисто академический интерес и требует исследований. До настоящего времени единственным систематическим исследованием этого вопроса была работа Варлоу-Девиса, который озаглавил свое исследование «Краткие результаты предварительных опытов», он продвинул свои воззрения, сделав ясным, что необходимы дальнейшие исследования; к сожалению, он не смог выполнить этого дальнейшего исследования, и ценные сведения, полученные из результатов его исследования, не были замечены теми, кто изучал эту работу.

Метод Варлоу-Девиса заключается в испытании в две стадии. Сначала образец подвергался фреттингу при помощи зажима, который подвергался вибрации за счет соединения к эксцентрику, вращающемуся от электрического мотора; максимальная длина скольжения была  $1,37 \times 10^{-3}$  дюйма между испытуемым образцом и истирающей поверхностью; затем образец подвергался обычной изгибающей нагрузке переменного знака в ротационной машине для испытания на усталость, и результаты испытания этих образцов сравнивались с испытаниями аналогичных образцов, которые не подверглись предварительному фреттингу. Получены результаты, указывающие на то, что срок жизни образцов уменьшался за счет фреттинга заметно, но не очень значительно. Так, например, один миллион циклов в стадии фреттинга снижает усталостную прочность на 13%, — уменьшение, сходное с тем, которое получалось за два дня при погружении в обычную воду в испытаниях на усталость, проведенных Мак Адамом и Клайном (стр. 652).

Заключение, сделанное Варлоу-Девисом о том, что потери прочности достаточно серьезные, «чтобы обосновать более серьезное исследование» представляются разумным и очень жаль, что потребовалось около 15 лет для того, чтобы их провести [17].

Несколько лет спустя Уотерхауз рассмотрел типичные примеры фреттинга, получившегося в инженерной практике, для того чтобы убедиться в том, что углубления, получающиеся за счет фреттинга, имеют такую форму, при которой они могут служить концентраторами напряжений для возникновения усталостных трещин. Визуальный осмотр показал, что получающиеся углубления можно разделить на два типа; первые представляют собой мелкие блюдовидные углубления, а вторые — маленькие глубокие отверстия. Было высказано предположение, что первый тип возникает, когда абразивные окисные осколки могли свободно удаляться с того участка, где началось разрушение, и могли, таким образом, продолжать абразивную обработку на близлежащих участках, расширяя тем самым участок, подвергающийся разрушению, но делая само разрушение менее интенсивным. Второй тип разрушения возникает в случае задержки осколков, в результате чего абразивные частицы пробуравливают себе дорогу внутрь металла, образуя отверстия; как уже было отмечено, объем окисла превышает объем разрушенного в процессе его образования металла, и внутренняя часть отверстий должна находиться под значительным давлением.

С поверхности, подвергавшейся фреттингу, были сняты отпечатки по методу Талисорфа, и было показано, что на краях отверстий второго типа металл приподнят в виде валика (ободка) — признак повышения давления в отверстии, которое по расчету превышало в 4 раза напряжение разрыва (предел прочности). Эти результаты как будто бы указывают на то, что некоторые пустоты, образующиеся при фреттинге, способны вызвать образование усталостных трещин. Некоторые образцы были исследованы при помощи магнитного детектора для определения трещин; этим методом, однако, не было обнаружено значительных трещин вблизи углублений

(каверн); ультразвуковой метод определения трещин был признан непригодным для изделий неправильной формы [18].

В последнее время Филд и Феннер получили достоверные доказательства увеличения разрушения при совместном действии усталости и фреттинга. Их прибор состоит из специальной машины, в которой плоский образец с параллельными сторонами подвергается переменным напряжениям, соизмеримыми с сопротивлением разрыва. Фреттинг может осуществляться при помощи двух мостовидных скоб (зажимов), которые прижимаются к образцу. В присутствии скоб продолжительность жизни образца до разрыва значительно уменьшается, указывая на то, что фреттинг может значительно увеличивать разрушение, вызываемое усталостью. Удаление скоб по истечении времени, превышающего  $\frac{1}{5}$  времени до разрыва, определенного в опытах без скоб, не вызывает увеличения продолжительности жизни образца, что указывает на то, что вредный эффект фреттинга возникает в начальной стадии, когда еще существует контакт металл—металл, и до того как образовались окисные «осколки». Последующие опыты с неметаллическими скобами (окись алюминия в смоле и канифоли) показали значительное разрушение за счет фреттинга, но малое уменьшение усталостной прочности [19].

**Предотвращение разрушений, вызываемых фреттингом.** Поскольку фреттинг отсутствует, если отсутствует относительное движение поверхностей или если движение, которое возникает, не вызывает деформаций, превышающих предел упругости, для его устранения пригодными будут два различных метода: мы можем сжать изделия настолько плотно, чтобы предотвратить возможность какого-либо скольжения, или же мы можем применить смазку для обеспечения скольжения и предотвращения деформации. Первый метод предусматривает увеличение нагрузки. Работа Юлига, уже ранее цитированная, показала, что при увеличении нагрузки разрушение вначале достигает максимальных значений, но затем падает до нуля, поскольку движение прекращается. Этот метод был использован для практических целей. Рольф описывает случай разрушений за счет фреттинга, возникающих на клиновидном шестереночном валике. Нагрузка была увеличена путем понижения средней части поверхности валика, в результате чего поверхность контакта уменьшилась, а нагрузка на единицу поверхности увеличилась, устраняя разрушение. Если увеличение нагрузки оказалось бы недостаточным для полного устранения возможности движения, разрушение возможно могло бы увеличиться [20].

Однако, сомнительно, что проблема во всех случаях может быть разрешена таким методом. Джонсон показал теоретически и подтвердил практически, что, несмотря на то что при увеличении нормального давления поверхность, на которой может возникать скольжение, уменьшается, трудно устранить скольжение полностью в тех точках, где невозможность скольжения будет вызывать значительную концентрацию напряжений. Конструктор должен попытаться устранить такую концентрацию напряжений введением специальных расширительных ободков [21]. Скольжение может быть иногда устранено покрытием поверхности другим металлом. Обычно применяется гальваническое омеднение, лужение, серебрение или золочение. Райт указывает, что фреттинг между корпусом из литого алюминиевого сплава и подшипником надежно устраняется при помощи лужения. Если коэффициент трения недостаточен для устранения скольжения, покрытые поверхности сами подвергаются фреттингу и покрытия быстро истираются, если, конечно, металл не слугит смазкой (считают, что свинец и индий могут выполнять такую роль).

Кадмий, являющийся другим легкоплавким металлом, широко применяется для предотвращения фреттинга и сопутствующего ему усталостного растрескивания, особенно в авиации. Его присутствие считается весьма благоприятным, что основано больше на опыте, чем на понимании механизма его действия.

Покрытия, однако, могут действовать другим образом, если модуль упругости низок, все движение может сосредотачиваться на слое покрытия и фреттинг-коррозия будет устранена. Резиновые прокладки применялись с некоторым успехом и их действие основано на тех же принципах. Утверждают, что приклеенная каучуко-резиновая пленка предотвращает скольжение даже при амплитуде 0,05 мм [22].

Если скольжение нельзя полностью устранить, лучше всего смазывать поверхность. Возможно, что наилучшими антифрикционными свойствами обладает тетрафлюоэтилен (тефлон, флуон), который обладает коэффициентом трения по стали, равным только 0,06. Райт нашел, что между этими двумя поверхностями не наблюдается фреттинга. Сульфат молибдена широко рекомендовался для устранения неприятностей, связанных с фреттингом, он хорошо показал себя в лаборатории, но далеко не всегда так же хорошо на практике. Существует разногласие во мнениях в вопросе его применения, — несомненно в связи с тем фактом, что он ведет себя по-разному при различных условиях эксплуатации. Некоторые исследователи не получили преимущества при добавках его в масло, тогда как другие рекомендуют этот способ. Один из методов применения в мелассах с последующим выжиганием рекомендуется одними и отрицается другими. Некоторые рекомендуют смешивать его со смолой. Сообщения по этому вопросу в основном эмпирические, и проведение опытов в условиях эксплуатации, по-видимому, необходимо в каждом отдельном случае независимо ни от чего. Следует отметить аналогию в кристаллической структуре сульфида молибдена и графита — в обоих смазочных веществах атомы расположены слоями [23].

Уотерхауз привлек внимание к возможности использования двухкомпонентных покрытий; совместно с Шулманом он установил, что фосфатированная сталь, обработанная масло-водяной эмульсией, содержащей как сильно полярные водорастворимые молекулы, так и слабо полярные маслорастворимые молекулы, обладающие сильным сродством друг к другу, противостояла возникновению фреттинг-коррозии в машине Томлинсона более длительное время, чем такая же фосфатированная сталь, смазанная обычным машинным маслом; такие двухкомпонентные пленки достигают равновесия значительно быстрее, чем однокомпонентные пленки. Однако совершенно не установлено, что такие или какие-либо другие обнадёживающие лабораторные методы будут давать хорошие результаты в условиях эксплуатации [24].

Ясно, что при выборе материала, который устойчив против абразивного истирания, следует помнить, что опасность истирания твердыми частицами может быть уменьшена, но необходимо, тем не менее, учитывать характер образующихся окислов. Так, например, хромовое покрытие очень твердое и может быть получено с сеткой трещин, способствующих удержанию смазки, в результате чего эффективное трение мало, однако такое покрытие не предохраняет от фреттингового разрушения, возможно в связи с высокой твердостью окисла.

В общем фреттинг имеет тенденцию к снижению на стали при увеличении ее твердости. Поверхностная обработка, включающая газовую закалку и азотирование, а также дробеструйная обработка (для получения нагартовки или сжимающих напряжений), была рекомендована рядом автором для уменьшения разрушений в некоторых условиях; однако, сомнительно, чтобы полное решение этой проблемы можно было бы достигнуть этими методами.

Анодирование было рекомендовано как средство предотвращения фреттинга алюминиевых сплавов, однако, если основная опасность фреттинга заключается в усилении склонности к усталости, то не следует забывать, что некоторые методы анодирования сами по себе делают поверхность склонной к усталости. Фосфатирование широко применялось с видимым успехом для

смазывания поверхности; смазка удерживается на месте и химическое взаимодействие нежелательного характера уменьшается. Часто представляют себе, что в этом случае смазка удерживается между кристаллами фосфата или что поверхности сохраняются разведенными за счет образованного слоя; ни одна из этих идей, по-видимому, не согласуется со свойствами фосфатных кристаллов. В работе Мидглей предлагается приемлемое объяснение. Когда поверхность фосфатирована, она протравлена с образованием серии соединенных между собой поверхностных каналов с промежуточными плоскостями, которые покрыты кристаллами фосфата. После того как поверхность подвергнута истиранию, фосфатные кристаллы быстро удаляются и образуют поверхность подшипника, тогда как каналы служат для удерживания смазки и предотвращения ее вытекания за счет давления поверхности подшипника. Если в первый момент поверхность имеет царапины, то химическое действие прежде всего направлено на напряженные участки, кристаллы образуются вблизи царапин; можно предполагать, что такое преимущественное превращение напряженного металла в фосфат является причиной повышенной химической устойчивости. Эта работа заслуживает внимания инженеров-механиков [25].

Поскольку фреттинговое окисление зависит от присутствия кислорода, создается впечатление, что для его устранения необходимо исключение кислорода. Это, однако, не легко осуществить. Некоторые авторы приписывают хорошее действие масла или резины устранению кислорода, однако растворимостью кислорода в масле нельзя пренебречь, а улучшение положения за счет резины может быть объяснено по-другому.

Не существует универсального средства против фреттинг-коррозии, но есть отдельные лекарства, из которых одни пригодны для одних, а другие для других условий. Необходимо внимательно изучить каждый случай фреттинга, прежде чем принять решение о необходимой обработке.

**Износ шахтных тросов.** Разрушение проволочных тросов (канатов), применяющихся в шахтных подъемниках, по-видимому, связано с фреттингом, поскольку Майн в лабораторных условиях показал, что периодическая очистка, предусмотренная для удаления абразивных частиц, уменьшает износ. Присутствие смазочного масла в виде очень толстого слоя улучшило положение, возможно, в связи с уменьшением вредного химического действия; опыты, в которых образцы обрызгивались раствором хлористого натрия (с добавкой или без добавки сульфата аммония), показали, что асфальтовое масло оказалось лучшим, хотя обычное цилиндрическое масло также улучшалось введением олеиновой кислоты. Мак Клелланд рекомендовал горячеоцинкованную проволоку и считал необходимым заменять трос, если он потерял 10% своей прочности за счет коррозионной усталости, или 20% за счет истирания или коррозии; замена также необходима, если верхние ряды проволоки потеряли 40% своей толщины или ослабли. Тент изучил цепочки питтингов, возникающих вдоль трещин в хрупком мартенситном слое, образованном при быстром нагреве и охлаждении, связанным с трением; он рассматривал их как результат образования мартенсито-сорбитной структуры и в меньшей степени как результат возникновения дифференциальной азрации [26].

На конференции, проведенной в 1950 г., было показано, что более половины всех обрывов шахтных тросов происходит за счет коррозии или коррозионной усталости, хотя образование твердого мартенсита при трении троса по неподвижным поверхностям, приводящее к усталости, а также наклеп за счет избыточного давления в подшипнике также являются важными причинами. Было установлено, что коррозию можно контролировать или предотвратить, применяя хорошее цинковое покрытие в сочетании с тщательной смазкой поверхности в процессе изготовления и во время эксплуатации; коррозионная усталость требует для своего устранения таких же предосторожностей.

рожностей, но в этом случае так же важным является уменьшение кинетических ударов любого типа и повторных напряжений. Наблюдался также фреттинг между отдельными жилами троса, имеющий внешний вид, напоминающий ржавчину (аналогичный «какао», описанного на стр. 680); внешняя поверхность троса, который подвергается фреттингу внутри, часто остается чистой и блестящей [27]. Коррозия проволочного троса за счет следов хлорида (0,01%) обсуждается Буховики [28].

## КАВИТАЦИЯ И ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ УДАР

**Явление кавитации.** Если вода течет по стеклянной трубке переменного диаметра, то давление должно изменяться в различных точках на пути, и часто можно заметить, что вода приобретает молочный цвет на тех участках, где давление уменьшается и затем позже становится снова прозрачной; молочный цвет объясняется наличием мелких пузырьков, которые одно время описывались как «вакуумные пустоты, и считалось, что они не содержат ничего кроме водяных паров; возможно, что более правильным будет называть их пузырьками низкого давления воздуха. Чистая вода, свободная от растворенного газа и от микро-пузырьков, может подвергаться значительному сжатию до появления какой-либо кавитации. Обычно, однако, частицы газа присутствуют в микроскопических пустотах в стенках трубы, через которую протекает вода или на поверхности какого-либо твердого тела на пути потока воды; часто в самой воде могут быть невидимые микроскопические пузырьки. Тот факт, что вода, по-видимому, часто содержит микроскопические пузырьки газа, даже когда она не насыщена газом, сам по себе требует объяснения; возможно, что газ абсорбируется микроскопическими твердыми частицами или же существование следов поверхностно-активных примесей обеспечивает стабильность этим мелким пузырькам, поскольку отношение поверхность/объем, должно обязательно быть большим<sup>1</sup>. Однако этот вопрос не должен обсуждаться здесь, поскольку на практике необходимые для кавитационного разрушения пузырьки возможно образуются небольшими количествами газа, содержащегося в порах, открывающихся в поверхности твердых веществ, увлекаемых водяным потоком.

Там, где давление высоко, газ будет входить в эти поры, но если давление становится низким, он будет расширяться, выходя из пор в виде мелких пузырьков; если вода содержит много растворенного газа и становится пересыщенной в точке низкого давления, часть газа будет переходить в уже образовавшийся в устье поры прилипший пузырек, который будет продолжать расти, в конце концов достигнет таких размеров, что он отрывается от поверхности и увлекается водяным потоком, оставляя в поре некоторое количество газа, достаточное для образования ядра следующего пузырька.

Если пузырьки образуются таким образом или по несколько другому механизму, их рост представляет собой довольно плавный процесс, если же их разрыв сходен с природой взрыва, сопровождающегося характерным звуком, то разрыв пузырьков на поверхности или вблизи поверхности твердого вещества способен вызвать значительные разрушения. Есть основание предполагать, что пузырек продолжает увеличиваться в размере после того, как он достиг размера, определяемого равновесием с концентрацией присутствующего в растворенном виде газа, так как атомы, которые были удалены из центра пузырька в процессе роста, продолжают двигаться по инерции; когда это движение прекращается, ненормально большие нестабильные пузырьки начинают сжиматься с увеличивающейся скоростью. Сжатие обычно прекращается прежде, чем объем его становится равным нулю,

<sup>1</sup> Воздушные пузырьки в свеженалитой воде присутствуют в большом количестве; количество их однако уменьшается при стоянии воды [29].

и волна сжатия распространяется по воде во всех направлениях; такая волна способна вызвать повреждение близлежащих твердых поверхностей.

Много попыток было сделано по расчету давления, которое может возникать при разрушении пузырька. Ранние расчеты предполагали, что пустоты, содержащие только пар, полностью уничтожаются, что возможно не соответствует действительности; в некоторых из них учитывалась необходимость рассеяния скрытой теплоты парообразования, которая тормозит скорость разрушения — ошибка, которую заметил Сильвер; однако, даже когда была введена поправка на рассеяние скрытой теплоты парообразования, Сильвер рассчитал, что пузырьки обычного размера вызывают давление, равное  $14 \text{ кг/мм}^2$ , тогда как небольшие пузырьки в отдельные моменты могут вызывать большее давление. Нет сомнения в том, что очень высокие давления действительно возникают, поскольку наблюдается повреждение стекла и бакелита, где не может быть химической коррозии; по-видимому, они превышают предел прочности на сжатие стекла и бакелита [30].

На судах кавитация обычно возникает на всасывающей стороне винта, особенно если поверхность неровная. Пустоты, образуемые на этом участке низкого давления, могут перемещаться и разрушаться, достигая участка более высокого давления, повреждая металлическую поверхность, на которой происходит их разрушение (или вблизи которых оно происходит, если принять, что разрушение происходит за счет сдавливающей волны). Примерно такие же повреждения могут возникать и в других отраслях промышленности. Разрушение может быть удивительно быстрым. Райт описывает случай, где чугунная обшивка дизельной машины, толщиной  $12,5 \text{ мм}$  была перфорирована после 300 час. работы. Бонди описал случай, когда на эскадренном миноносце после нескольких часов движения на максимальной скорости армирующие плиты над винтом были перфорированы насквозь на площади около  $900 \text{ см}^2$  [31].

Повреждение морских гребных винтов было описано Дорейем, который установил, что чугун и литая сталь склонны иметь «локальные участки пористости» и в связи с этим склонны к «глубокому питтинговому разрушению», тогда как бронза подвержена местной эрозии с образованием участков, приобретающих вид свежеепескоструенной поверхности.

Каллис, который имеет специальный опыт по этим металлам, отмечает, что действительные кавитационные разрушения (происходящие за счет прямого разрыва вакуумных пустот) встречаются в настоящее время редко на неповрежденных морских винтах, но на них часто возникают четко ограниченные шероховатые участки, особенно на краях, которые, по-видимому, не связаны с кавитационным разрушением вакуумных пустот. Этот тип разрушений, по-видимому, должен быть приписан влиянию другого фактора, отличающегося лишь по своей интенсивности от гидравлического удара (стр. 435). Он относит этот вид разрушения за счет существования беспорядочного потока, и это вполне возможно, поскольку (ламинарный) истинный поток воды по поверхности паропровода не может создать концентрационный элемент, который создается в том случае, если направление потока имеет составляющую под прямым углом к поверхности.

Термин «беспорядочный поток» применяется здесь потому, что в этом случае условия более специфичны, чем те, которые имеют место при ламинарном или «турбулентном» потоке. Условия, имеющие место здесь, включают флуктуации в скорости и (или) внезапные угловые движения воды, попадающей на небольшие участки поверхности, погруженной в жидкость. Определенное соотношение этих двух факторов создает критические условия, свои для каждого металла, ниже которых может образоваться окисная пленка, выше которых пленка не может образоваться или удаляться, если она присутствует. Считают возможным, что эти условия должны существовать в той части гребных лопаток, где края их покрыты узкими кавитационными разрушениями.

Возможность возникновения мгновенных локальных концентрационных элементов следует также учитывать, и не следует забывать суммарный эффект, возникающий в связи с различием электрохимических характеристик отдельных фаз (в многофазном сплаве), подвергающихся воздействию.

Каллис предлагает следующее объяснение разрушений, получающихся, когда морская вода, несущая пузырьки воздуха, ударяется о металл. Предположим, что скорость более той, при которой может сохраняться защитная пленка, тогда попадание воздушного пузырька на поверхность приводит мгновенно к застою жидкости с задней стороны пузырька, что, в свою очередь, приводит к образованию пленки продуктов коррозии, которые затем тут же смываются, как только пузырьки увлекаются потоком. Присутствие воздушных пузырьков, другими словами, создает условия для беспорядочного потока, описанного выше. Значение размеров пузырьков и количества заключенного в них воздуха, на которые обычно обращают внимание, заключается, по-видимому, в том, что оба эти фактора вместе определяют фактор времени или интервал времени, в течение которого на небольшом участке поверхности, подвергающемся действию потока, образуется и разрушается пленка. Максимальная скорость разрушения будет наблюдаться, когда интервал времени между поступлением необходимых пузырьков не больше, чем время, необходимое для образования пленки, и, по-видимому, оно примерно равно 0,03 сек.

Описанный механизм не очень отличен от идеального типа совместного действия, описанного в начале главы (стр. 671). Каллис считает, что концепция о влиянии «беспорядочного потока» может быть усовершенствована и сможет дать общее объяснение: 1) мото-электрического эффекта Мюллера и Конопики (стр. 123); 2) ударного разрушения; 3) износа морских винтов (возможно в результате кавитации шкотов) и 4) чистой кавитационной эрозии. Предлагаемый механизм в настоящее время находится в стадии экспериментальной проверки [33].

**Механическое и химическое действие разрушения пузырьков.** Некоторые случаи кавитационного разрушения должны быть приписаны чисто механическим причинам, в частности, разрушение, которому подвергается стекло и бакелит в воде; другой возможный пример — разрушение металла в толуоле — описывается ниже (стр. 691). Совершенно понятно, что гидравлический удар, связанный с внезапным разрушением пузырьков с низким давлением, будет приводить к образованию углублений и на хрупких материалах разрушений; тот факт, что кавитация, по-видимому, приводит к образованию мелких фрагментаций, не вызывает удивления, но механизм этого явления, предлагаемый инженерами, не должен здесь обсуждаться. Однако достаточно достоверным является тот факт, что если металл подвергается механическому повреждению либо с образованием вдавленных участков, либо с разрушением (фрагментацией), то на отдельных участках поверхность будет оставаться без защитного покрытия, и если в противном случае она противостояла бы химическому воздействию, то в этом случае становится возможным ее быстрое химическое разрушение. Если целый ряд пузырьков разряжается последовательно в одной и той же точке поверхности\*, то можно ожидать непрерывного химического действия, которое не затормаживается, в результате чего возможно образование питтинга. Относительную величину разрушения, получающегося только за счет механического воздействия (в толуоле),

\* Обычно считают, что в водяном потоке пузырьки будут, грубо говоря, следовать в одном направлении и будут ударять в одно и то же место. Такое предположение, по-видимому, не обосновано. Однако, только небольшая часть ударяющих пузырьков образует питтинг, как показано Кнаппом. Он наблюдал, что только небольшая часть блуждающих (пустот) пузырьков имеют необходимый диаметр для создания питтинга и только некоторые из них будут разрушаться на небольшом участке застойной зоны, где они могут приобрести достаточно энергии для того, чтобы вызвать разрушение [34].

и того, которое получается при совместном механическом и химическом действии (т. е. в воде), нельзя предвидеть, но иногда возможность наложения химического действия может сильно увеличить разрушение. Так и в случае фреттинга невозможно разделить разрушение на две части и сказать, что  $x\%$  составляет механическое и  $(100 - x\%)$  — химическое разрушение, хотя механическое разрушение облегчает химическое действие, разрушая защитную пленку, тогда как химическое действие облегчает механическое разрушение — так, например, когда питтинг подрывает поверхностные слои металла.

Опыты показывают, что наложение химического действия может при некоторых обстоятельствах значительно увеличивать кавитационные разрушения. Это справедливо для обычной коррозии без наложения электродвижущей силы; если приложена электродвижущая сила, то разрушение увеличивается, если образец делается анодом, но уменьшается или прекращается, если он делается катодом — важный результат, продемонстрированный Петраки и подтвержденный Фолтином. Петраки применял аппарат Вентури или сопло с сечением  $20 \times 5$  мм и изучал поведение образцов, подвергавшихся действию перпендикулярно направленного потока — «потока, направленного точно вниз» на зону кавитации. Его результаты по латуни, сведенные в удобную таблицу Каллисом, приведены в табл. 26.

Таблица 26

**Эффект катодного и анодного токов на разрушение водяным потоком**  
(по Петраки)

Плотность тока в $\text{а/см}^2$	Потеря веса в мг		
	2 часа	10 час.	20 час.
Нуль . . . . .	0,2	1,5	4,0
0,02 (анодный) . . . . .	1	5	9,5
0,10 (анодный) . . . . .	1,5	7	—
1,00 (анодный) . . . . .	> 12	—	—
0,1 (катодный) . . . . .	0	0	0

Кривые, полученные Петраки, заслуживают внимания [35].

Каллис, сравнивая сопротивление материалов кавитационным разрушениям и гидравлическому удару, пришел к заключению, что теория чисто механического действия не пригодна для объяснения результатов, полученных в эксплуатации. Он писал «существует обнадеживающая закономерность в относительной стойкости сходных материалов при различных испытаниях, и обычно находят, что материалы с хорошей коррозионной стойкостью в неподвижном растворе, например в морской воде с нормальным содержанием кислорода, ведут себя хорошо при испытании на эрозию». Внимательное рассмотрение литых сплавов на медной основе показывает, что наиболее высокой сопротивляемостью обладает алюминиевая бронза и высокопрочная латунь с большим содержанием алюминия, затем следует высокопрочная латунь с содержанием 2% алюминия или меньше, и наиболее низким сопротивлением обладает патронный сплав, кремнистая бронза и чистая латунь.

Затем он рассматривает случай разрушения, связанный с кавитацией около края всасывающей стороны морского винта, где кавитация начиналась в связи с местным разрушением краев; он говорит: «глубокие узкие кавитационные разрушения приблизительно цилиндрической формы, но с неодинаковым поперечным сечением», которые стремятся расположиться в направлении, параллельном движению водяного потока; и далее комментирует «трудно представить себе, что кавитационные пустоты могут проникнуть



на дно какого-либо отверстия, чтобы укрепиться окончательно на самом дне такого искривленного канала». Он приводит другие случаи, в которых разрушение полностью отсутствует и наблюдается тенденция к отслаиванию мягкой альфа-латуни от бета-составляющей; это явление «наблюдается на наиболее тонких участках поверхности, подвергшейся эрозии, и должно рассматриваться, как следствие коррозии, а не механического износа за счет действия быстро текущей воды» [36].

Хиггинс добился успеха в предотвращении или уменьшении питтинга на чугунных винтах путем магниевых протекторов (стр. 694), что является вполне надежным доказательством того, что разрушение в большей степени химическое или электрохимическое, а не механическое.

Некоторые корреспонденты симпозиума N. P. L., однако, высказывают противоположные взгляды в отношении относительной значимости механических и химических влияний. Айзенберг сообщает об опытах, проведенных в Калифорнийском технологическом институте, в которых полученные в толуоле разрушения в атмосфере гелия незначительно отличались от тех, которые были получены в воде. Однако, Виллер, хотя и согласился, что разница невелика, если принимаются необходимые предосторожности для устранения коррозии в водной среде, однако сообщает, что при других условиях значительные питтинги образуются в воде и быстро уменьшают ценность изделия; «в толуоле» он добавляет, «ничего подобного никогда не наблюдалось». Виллер сделал попытку разделить результаты механического и химического действия при помощи фильтрации жидкости, в которой стальной образец подвергался кавитационному разрушению. Он обнаружил растворимые железные соли в фильтрате и взял их за основу для расчета результатов коррозии, тогда как темные продукты, остающиеся на фильтровальной бумаге, рассматривались предварительно как состоящие из частиц металлического железа, разрушенного эрозией; это допущение привело к заключению, что при 10-минутном испытании в обескислороженной воде 14% разрушения было произведено коррозией, тогда как в 0,1 N. хлористом калии разрушение на 68% было химическим. Создается впечатление, что коррозия была еще больше, чем говорят эти цифры, поскольку черное вещество не сразу растворяется в кислоте и требует для растворения 10-минутного нагрева в 50%-ной соляной кислоте, содержащей азотную кислоту; и, следовательно, оно не целиком состояло из металлического железа. Если медленно растворяющееся вещество было магнетитом, образовавшимся в результате взаимодействия растворимых анодных и катодных продуктов, то эту часть следовало включить в процент, определяющий химическую коррозию.

Хотя нет оснований сомневаться в основном выводе, который получен в важной работе Виллера (а именно в том, что химическое воздействие играет очень существенную роль в кавитационном разрушении), необходимо заметить для будущих исследователей, что фильтрование не является удовлетворительным методом отделения продуктов коррозии и эрозии. Если бы этот простой метод был использован в ранних исследованиях коррозии железа, частично погруженного в неподвижный раствор хлорида без приложения какой-либо механической силы, то в этом случае вещество, остающееся после фильтрования жидкости (ржавчина или магнетит, в зависимости от подачи кислорода в сосуд для испытания), могло бы быть также приписано действию эрозии. Однако этот метод фильтрования, использованный Виллером как поисковый, дал ценные результаты.

Виллер сделал некоторые расчеты, предполагая, что в точках, где происходит разрушение за счет кавитаций, могут временно и локально возникать высокие температуры; тот факт, что на образцах, подвергавшихся кавитационным испытаниям, появляются интерференционные цвета, согласуется с этим взглядом, хотя это не дает достаточно убедительного доказательства возникновения высоких температур, так как светлые цвета побежалости

могут возникать во время мокрой коррозии образцов при комнатной температуре (стр. 88). Однако достаточно надежно известно, что некоторое повышение температуры будет возникать в результате освобождения энергии и если температура будет повышаться выше той, при которой действует логарифмический закон роста пленки, и будет иметь такое значение, при котором утолщение пленки может происходить по параболическому закону, то эффективная скорость окисления может значительно увеличиться; следовательно, если при этом имеет место частое механическое удаление окисла, скорость разрушения металла также значительно увеличится. На железе изменение закона роста пленки происходит, как это было установлено, при 200—300° С, в зависимости от состояния поверхности (стр. 757). Если энергия, освобождающаяся при кавитации, не может повысить температуру до этой точки, то влияние ее на скорость разрушения будет менее серьезным. Вполне понятно, почему в настоящее время широко развиваются работы по изучению локального повышения температуры.

Расмуссен на симпозиуме (N. P. L.) представил сравнительные данные о поведении металлов и неметаллов («перспекс» и эбонит). Поскольку неметаллы также, как металлы подвержены разрушению, Расмуссен, хотя в очень осторожной форме, склоняется к взгляду, что механический «ударный эффект» является основной причиной наблюдаемой эрозии. Результаты Расмуссена можно интерпретировать, однако, по-разному. Фотографии указывают на то, что разрушения, возникающие на «перспексе» и эбоните, которые являются, несомненно, механическими, имеют другой характер по сравнению с теми, которые образуются на металле, а измерения показывают, что потеря веса значительно меньше. Расмуссен наблюдал, что если жидкость содержит воздушные пузырьки, то разрушение уменьшается, и объясняет это тем фактом, что водо-воздушная смесь обладает большой сжимаемостью, чем вода, свободная от воздуха.

В случае алюминия разрушение уменьшается постепенно при повышении содержания воздуха и делается исчезающе малым при содержании воздуха, равном 4%; это возможно связано с залечиванием пленки, которое становится возможным при избытке воздуха во всем объеме. На чугуне присутствие воздуха не уменьшает разрушения до нуля; здесь Расмуссен считает, что ржавчина образуется и удаляется, так что потеря веса является результатом химического воздействия; механическое действие прекращается благодаря эффекту воздушных пузырьков [37].

Шалинев получил более глубокие кавитационные питтинги на чугуне в синтетической морской воде, чем в пресной воде, и сделал вывод о том, что химический фактор имеет большое значение, хотя на латуни и бронзе он установил, что механический фактор играет большую роль [38].

**Методы испытания на кавитацию.** Ранние исследования кавитационных разрушений были в основном проведены в воде, протекающей через каналы с переменным поперечным сечением, в результате чего пузырьки образовывались и разрушались, вызывая разрушение; этот метод обычно рассматривается как «метод Вентури». Преимущество такого метода испытания заключается в том, что в этом случае образование и разрушение пузырьков не обязательно происходят в одной и той же точке, и при испытании по «методу Вентури» возможно определение разрушений, вызванных разрушением пузырьков отдельно от разрушения, возникающего в точке их образования; часто, однако, последние исчезающие малы <sup>1</sup>.

Удобный метод испытания описан Шомбом и основан на вибрации, осуществляемой магнитом. Цилиндрический образец с блюдцеобразным углуб-

<sup>1</sup> Паулер получил серьезные разрушения на стекле или кварце, погруженных в жидкость при наложении высокого давления и внезапном его снятии; вызывает сомнение, чтобы эти разрушения были сходны с кавитационными разрушениями, наблюдающимися в эксплуатационных условиях, однако его работа заслуживает внимания [39].

лением на нижнем конце прикреплен к вертикальной никелевой трубе, которая вибрирует в электромагнитном поле переменного тока (возможно 9000 циклов в секунду); метод основан на эффекте магнитоstriction в никеле. Вогнутая поверхность во время периода вибрации погружена в коррозионно-активную жидкость — морскую воду. Кавитация возникает, когда образец движется вверх, образуя отрицательное давление, а разрушение кавитацией происходит, когда он опускается вниз, при этом материал подвергается разрушению. Этот метод подвергается критике Спеллером и Ла-Кё, так как он не дал возможности выявить в лабораторных условиях благотворное влияние добавок хромата, которое обычно считают эффективным ингибитором в условиях эксплуатации, а также вследствие того, что он не дал возможности предсказать благоприятные результаты, полученные на практике при применении аустенитного чугуна. Этот метод, однако, был применен в двух важных исследованиях Бичинга и в измененном виде Виллером. Одним из поводов для критики является то обстоятельство, что образование и разрушение пустот происходит в одном и том же месте, однако Бичинг получил коэффициент сравнения результатов, полученных при вибрационном испытании и испытаниями по методу Вентури. Другим часто приводимым возражением является то, что вибрационный метод рассматривается как метод, который является, главным образом, методом испытания на твердость; однако в руках Виллера он, несомненно, служил для определения важности химического действия. Читатели должны сравнить взгляды Шумба, Петерса и Миллигана и других авторов [40].

Расмуссен применил два аппарата, в одном из которых использовалось движение потока жидкости через каналы, сконструированные таким образом, чтобы в определенных точках происходило засасывание воздуха через серию мелких отверстий, создающих пузырьки, которые затем ударялись о металлический образец. В другом аппарате плоский круглый диск, погруженный в воду, вращался на вертикальном валу; он был гладкий и имел два кольцевых отверстия на краях с диаметрально противоположных сторон; образцы из испытываемого материала укреплялись с таким расчетом, чтобы поверхность находилась в точках, где струя воды выходила из кольцевых отверстий, и чтобы кавитационные пустоты, образующиеся в отверстиях разрушались на поверхности и вызывали ее разрушение.

**Устранение кавитационных разрушений.** Долгое время существовало разногласие в мнениях — определяется ли иммунность против разрушений, в частности, на винтах, правильным выбором устойчивого материала или геометрической формой; возможно выбрать форму, при которой образование воздушных пустот сводится до минимума или заставляет их разрушаться в таких местах, где разрушения не будут иметь серьезных последствий. В одном случае оказалось возможным изменением конструкции винта большого корабля уменьшить разрушение до 2 мм на 100 000 миль пути, тогда как на других кораблях с винтами более старой конструкции разрушение достигало величины 300 мм на 100 000 миль [41].

Скруглением краев винта возможно устранить в значительной степени кавитационные разрушения, например, эрозию и изъязвление металла и шум винта. Однако в этом случае наблюдается также уменьшение сопротивления движению винта, которое необходимо для движения корабля; таким образом изменение формы может уменьшить эффективность [42].

Эти затруднения в значительной степени были разрешены разумной комбинацией благоприятно действующих факторов. Каллис, считавший основным фактором выбор химически стойкого материала, также признает роль геометрической формы; кавитация-эрозия в настоящее время редко наблюдается на винтах, поскольку она устраняется изменением конструкции [43].

Бичинг, используя вибрационный метод, обнаружил общее уменьшение разрушения никелевых латуней при увеличении содержания никеля,

и рекомендует применять латуни, содержащие 15% никеля для больших морских винтов и 20—30% никеля для маленьких скоростных винтов; это заключение подверглось критике [44].

До сих пор весьма обнадеживающим методом устранения разрушений является проверенный в лабораторных условиях метод катодной защиты. Однако необходимо еще много сделать до того, как этот метод будет систематически применяться в практике. Некоторые опыты с магниевыми протекторами, установленными на моторных буксирах, снабженных чугунными винтами, дали обнадеживающие результаты. Эти опыты описаны Хиггинсом, который считает, что они подтверждают те взгляды, согласно которым питтинг на чугунном винте является в основном следствием химического процесса, и что он может быть устранен катодной защитой, хотя ограниченный срок службы анодов является фактором, который следует учитывать.

Дафф сообщает об аналогичном успехе на судах, снабженных бронзовыми винтами [45].

Возможно, что катодная защита была применена до того, как ее принцип стал полностью ясным. Уже давно стало обычным явлением на судах, снабженных латунными или бронзовыми винтами, прикреплять кусок цинка вокруг вала винта; считалось, что этим устранялось катодное действие медного сплава, который в противном случае ускорял бы разрушение обшивки корабля; однако цинк возможно служит для защиты самого винта. Кроме того, было установлено, что кавитация чугунных винтов, которые обычно установлены на тральниках, может быть значительно уменьшена при шоопировании их алюминием. Эффективность этого покрытия, по-видимому, связана частично с катодной защитой (см. стр. 585).

**Ударное разрушение.** Разрушение, вызываемое пузырьками, вблизи входного конца конденсаторных трубок (стр. 435) одно время рассматривалось, как явление совершенно отличное от того, которое вызывается вакуумными пустотами, образуемыми винтами. Однако здесь, по-видимому, нет резкого различия. В настоящее время считают, что вакуумные пустоты в действительности представляют собой воздушные пузыри с низким давлением воздуха и что разрыв не вызывает их уничтожения; однако существует достаточно оснований считать, что так называемый разрыв состоит из вибрации; пузырек становится попеременно большим и меньшим. Эта идея циклического расширения и сжатия, которая подтверждается работой Рейлейя, за последние годы является одной из выдающихся [46]. Однако существует реальная разница между: 1) пузырьками, содержащими воздух под давлением, мало отличающимся от атмосферного, которые повреждают конденсаторные трубки и 2) пузырьками с низким давлением, которые разрушают винты. В первом случае пузырьки подпрыгивают, а не разрываются, и, если они малы, то больших разрушений произойти не может. Если они велики, то они разрываются на большое число частей и вызывают значительные разрушения; разрыв должен вызвать образование сложной системы напряжений, и если металл при этом деформируется, даже в границах предела упругости может произойти разрушение защитного слоя, что будет тем более опасным, поскольку в конденсаторной трубке поток пузырьков обычно ударяется в одну и ту же точку. Там, где остатки разрушившихся пузырьков уходят с металла, частицы вещества пленки могут прилипнуть к ним и могут отрываться от металла; это чаще всего может наблюдаться, если адгезия пленки к металлу слабая, что может иметь место если пленка образовалась из катионов, уходящих с поверхности и оставляющих пустоты между пленкой и поверхностью металла (стр. 50). Таким образом, ударное действие пузырьков с относительно высоким давлением воздуха может ввести в действие новый фактор, весьма способствующий разрушению пленки, — фактор, отсутствующий при разрушении пузырьков с низким давлением. Против этого вида разрушения действует имеющийся в пузырьках кислород, который способствует зазечи-

ванию пленки. Действие двух противоположных факторов объясняет кажущееся несоответствие результатов исследования сдвига потенциала во время ударного действия пузырьков; иногда он сдвигается резко в отрицательном направлении, указывая на механическое разрушение пленок, но если этого не происходит, то он может сдвигаться в положительную сторону, указывая на преимущественный процесс залечивания пленки.

Несмотря на эти различия, обе формы разрушения должны рассматриваться как два крайних случая одного и того же явления — средние случаи этого явления встречаются на практике реже.

Ударное разрушение в конденсаторных трубках можно в общем устранить, применяя латунь, содержащую алюминий (стр. 436), такой сплав образует пленку более устойчивую против разрушения и более способную к самозалечиванию, чем пленки, образуемые на обычных латунях; однако он не очень устойчив в загрязненных промышленных водах, содержащих сероводород, органические соединения серы или песок в виде суспензии. Выбор материалов рассматривается на стр. 437.

Основная особенность питтингов, образуемых ударным действием пузырьков, заключается в том, что они подрывают поверхностные слои металла (фиг. 89, стр. 433); возможно это связано с истирающим действием пузырьков, которые удаляют продукты коррозии. Подковообразные углубления, часто, но не всегда встречающиеся, объясняются искажением пузырьков прилипшими частичками ржавчины; Бенгоу и Мей наблюдали образование подковообразных канавок на секциях латунных труб, помещенных в стеклянные трубки несколько большего размера [47].

## РАЗЛИЧНЫЕ СЛУЧАИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ

**Влияние песка.** Во многих случаях вода, текущая через заводские устройства (охлаждающие рубашки или трубы), несет с собой песок в суспензии, которая может создать условия для непрерывной химической коррозии на тех участках, где пленка разрушается абразивным действием частиц песка, хотя в других местах наблюдается самоторможение. Создается ошибочное впечатление, что разрушение можно приписать простому абразивному действию, хотя в действительности оно происходит в результате совместного действия. Некоторые операции на сахарных заводах, производящих сахар из свеклы, требуют применения воды с песчаной суспензией и в том случае часто наблюдались подобные разрушения [48].

**Разрушения на гидроэлектростанциях.** Большие скорости течения воды на гидроэлектростанциях способны вызвать разрушения различных типов. Разрушения наблюдались как в трубопроводах, так и водяных турбинах. Некоторые из них, несомненно, являются простым механическим истиранием взвешенными частицами, однако, если вода коррозионно-активна, то обычно наблюдается совместное действие. Существует много причин для кавитационных разрушений, однако некоторые из разрушений Пассерини приписывает дифференциальной аэрации; запас кислорода постоянно возобновляется, если металл омывается быстротекущей водой, но может израсходоваться в углублениях. Опасными являются также постоянные электрические токи, возникающие благодаря разнице температур [49]. Здесь так же, как и в вышеописанных случаях, лучшим средством, по-видимому, остается, главным образом, улучшение конструкции, хотя правильный выбор материала может тоже принести пользу. В некоторых конструкциях водяных турбин кавитация, возникающая в зазорах, вызывает разрушение турбинных лопаток; это явление может быть устранено защитными ободками на стороне низкого давления, которые, однако, не устраняют кавитацию, но смещают ее на те участки, где она менее вредна [50].

**Разрушения в паровых турбинах.** На участке высокого давления паровой турбины, где пар сухой, разрушения могут быть небольшими, если только

не присутствует большого количества соли. В средней зоне, где пар содержит капельки воды, разрушения часто серьезны и могут увеличиваться солевыми частицами, ударяющимися о лопатки турбины; даже здесь, однако, механическая твердость более важна, чем химическая стойкость в обычном понимании, поскольку, если металл подвергается механическому разрушению, то никакая защитная пленка не может существовать. Такой пример приводится в ранней работе Хонеггера; в жестких условиях хромистая сталь с содержанием хрома 14% обладает лучшими свойствами, чем никелевая сталь с 5% никеля, но в мягких условиях лучше всего ведет себя латунь. Предлагают делать турбинные лопатки из нержавеющей стали, с закалкой только краев [51].

Ферритная сталь, содержащая 6 или 12% хрома (с добавками титана, ванадия и ниобия для уменьшения ползучести) имеет некоторые преимущества перед аустенитными сталями [52].

Успех зависит от качества конструкции и правильного выбора материала, однако трудно дать какие-либо общие рекомендации; иногда коррозионно-стойкий материал приваривался к турбинным лопаткам на тех участках, которые подвержены разрушению; если принять этот метод, то повышается опасность биметаллической коррозии и ее следует учитывать. Для морских турбин оказались подходящими высоколегированные стали [53].

Во многих частях системы существует опасность коррозии во время периода остановки, за счет конденсации влаги, и рекомендуется продувать систему теплым воздухом после выключения.

Кавитационные разрушения питательных насосов на центральных станциях обсуждаются в работе [54], где указано, что 5%-ная хромистая сталь значительно улучшает стойкость. Кавитационные разрушения в нефти рассматриваются в работе [55].

**Разрушения падающими каплями.** В различных условиях (самолета, гидросамолетных поплавках и пароходах) водяные капли будут ударяться о металлическую поверхность с большой скоростью и, если вода соленая, разрушение может быть значительно более быстрым, чем при коррозии в спокойных условиях; разрушение, несомненно, вызывается совместным действием, и лабораторные исследования показали, что диски толщиной 0,5 мм перфорируются за 36 дней; беспористый материал показывает максимальную устойчивость [56]. Связь между ударным действием капель и кавитационным разрушением показана Келлером [57]. Армирование стеклотканью и эпоксидной смолой ватер-линии береговых конструкций и для некоторых устройств в нефтедобывающей промышленности описано в работе [58].

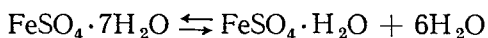
**Разрушения, образующимися объемистыми продуктами коррозии.** Было уже отмечено на стр. 468, что сварочное железо с плохо защищенными Q-зонами, подвергающееся действию атмосферы, иногда вспучивается, особенно вблизи морского берега. Это явление характеризует атмосферное воздействие, при котором образуются объемистые продукты коррозии под поверхностью. Однако это явление ни в коей мере нельзя относить за счет морской атмосферы; вблизи одного химического завода автор обнаружил стальные полосы до такой степени вспучившиеся и прокорродировавшие, что их можно было разламывать пальцами.

Возникновение таких вспучиваний менее характерно в условиях полного погружения, где твердые продукты коррозии часто образуются на наружной поверхности металла, но там, где благодаря некоторым специфическим условиям, объемистые продукты образуются в микроскопических порах, пронизывающих металл, разрушения очень серьезны. Если металл достаточно прочен для того, чтобы противостоять давлению, возникающему при увеличении объема, то поры закупориваются и реакция постепенно прекращается, однако если растягивающие силы увеличивают начальные поры до настоящих трещин, то этот процесс будет продолжаться бесконечно. Такие случаи

имели место на сернокислотных заводах, где трубы разрывались под действием объемистых железных солей, образовавшихся в порах [59].

Нет уверенности в том, что эти случаи можно приписать превращению железа в объемистый сульфат железа или взаимодействию между кристаллогидратами.

Диаграмма равновесия системы  $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{O}$  не проста <sup>1</sup>, но, пренебрегая существованием двух гидратов с  $2\text{H}_2\text{O}$  и  $4\text{H}_2\text{O}$ , которые иногда образуются в узких пределах температур, можно сказать, что пересыщенный раствор должен (при обратимых условиях) осаждать  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при температуре ниже  $57^\circ\text{C}$   $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выше  $64^\circ\text{C}$ . В присутствии серной кислоты температура равновесия:



ниже, и нет ничего невозможного в том, что в трубе, через которую протекает жидкость с температурой, изменяющейся во времени, могут происходить превращения одного кристаллогидрата в другой и обратно. Данные, приведенные в литературе об удельном весе, говорят о том, что значительное уменьшение объема твердой фазы должно смещать равновесие слева направо. Поэтому, если освобождающаяся жидкость может входить или выходить из поры, где образовалось твердое вещество, то будет происходить внезапное увеличение объема при охлаждении до температуры, при которой гептагидрат стабилен. Если кристалл моногидрата выкристаллизовывался в поре, то нет ничего удивительного, что увеличение объема при охлаждении может привести к растрескиванию металла. При других условиях давление, развивающееся при расширении, которое сопутствует коррозионным изменениям, может закрыть поры или полностью выдавить из них продукты коррозии. Если железные или стальные изделия пролежали в морской воде некоторое время и затем вынуты, промыты, высушены и помещены на воздух в комнате, то на их поверхности в отдельных точках появляются маленькие капельки влаги; на поверхности каждой капельки образуется мембранообразная ржавчина, и после испарения капли мембрана из ржавчины остается; при рассмотрении в микроскоп она напоминает янтарный шарик. Это явление, по-видимому, объясняется тем, что анодные продукты коррозии (хлористое железо) остаются в невидимых порах после того, как поверхность становится сухой по внешнему виду; это вещество гигроскопично и адсорбированная вода образует капельки. Образование таких капелек в охлаждающих водяных рубашках обычно рассматривается как доказательство того, что для охлаждения применялась соленая вода.

Смесь железных опилок и раствора хлористого аммония применяется для уплотнения соединений и, хотя этот способ нельзя рекомендовать для всех случаев практики, при его помощи все же можно получить плотные соединения за счет увеличения объема при коррозии.

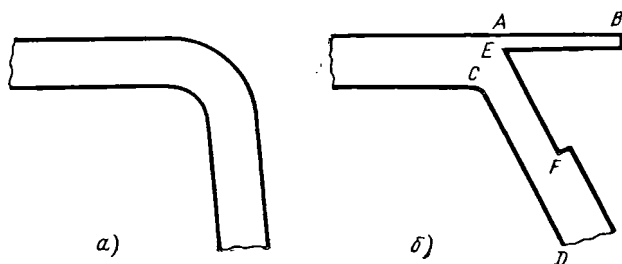
В ранней лабораторной работе в Кембридже по коррозии цинковых листов в растворах хлорида была сделана попытка определять степень разрушения по уменьшению толщины. Неожиданно было установлено, что часто, даже после развития сильной коррозии, толщина не уменьшилась, а в некоторых случаях даже увеличилась. Это явление не было следствием прилипания продуктов коррозии к наружной поверхности, а явилось результатом образования продуктов коррозии внутри. Коррозия в таком материале часто протекает по границам кристаллов параллельных поверхности, что было определено, когда корродирующий лист на определенных стадиях разрушения вынимался из раствора и подвергался изгибу. В отличие от некорродировавшего образца, который образует плавный изгиб (фиг. 126, а), прокор-

<sup>1</sup> Детально см. работу Мюллера [60].

родировавший образец может сломаться под прямым углом (фиг. 126, б) и некоторые слои, которые в действительности принадлежат одному кристаллу, представляют собой как бы продолжение другого; так кусок  $AB$  в действительности представляет поверхностный слой кристалла  $CD$ , который сломался по границе  $EF$ .

Более подробные сведения об образовании капелек ржавчины на железе и о расслаивании цинка можно найти в работах Эванса [61].

**Электрохимические эффекты при местных повреждениях.** В связи с вопросом об образовании питтингов за счет цистейна на латунных конденсаторных трубках было установлено, что интенсивность этого процесса определяется одновременным действием маленького анода (разрывы в пленке) и большого



Фиг. 126. Изгиб образцов, подвергшихся и не подвергшихся коррозии:

$a$  — изгиб не подвергавшегося коррозии образца;  $b$  — прокорродировавший внутри металл дает острый угол (часть  $AB$  принадлежит  $EF$ ).

катода (медно-цистейнового соединения, образующего пленку, которая если не разрушается за счет ударного действия пузырьков, может обладать защитными свойствами); можно привести много других примеров электрохимического действия механических разрушений. Это было замечено уже давно, и электрические токи, протекающие между зачищенной и незащищенной поверхно-

стями одного и того же металла, были изучены в ранней работе Эванса [62].

В этом исследовании использовалась пара, состоящая из различных образом обработанных образцов. Пара состояла из двух образцов одного и того же металла, укрепленных в одной и той же жидкости таким образом, чтобы поверхность одного из них могла зачищаться; образцы были подключены к миллиамперметру; было установлено, что если зачищался только левый образец, то ток протекал через металл в одном направлении, а если зачищался только правый образец, такой же ток протекал через него в другом направлении, как и следовало ожидать, если считать, что ток возникает в связи с зачисткой. Шесть металлов испытывалось в шести растворах, создавая 36 комбинаций. Результаты зависят от металла, раствора и метода зачистки. Если пара состоит из:  $Al$  (зачищаемого стеклянной палочкой)  $|0,1n. NaCl| Al$  (незачищаемый); зачищаемый электрод был анодом, несомненно, потому, что невидимая пленка окиси алюминия удалялась или повреждалась.

Аналогичные результаты были получены при исследовании пары из стали в  $0,1n. (0,05M)$  хромате калия, где на ее поверхности образуется невидимая пленка, защищающая от коррозии; здесь снова зачищаемая поверхность становилась анодом. Однако для стали в  $0,1n.$  хлористом натрии, в котором образуются видимые продукты коррозии, зачистка делала поверхность катодной, потому что она удаляла рыхлые продукты коррозии, которые в противном случае экранировали бы поверхность от кислорода. Результаты других опытов могут быть объяснены таким же образом; удаление невидимой защитной пленки делало электрод анодным, тогда как удаление рыхлых видимых продуктов коррозии делало его катодным.

Для проверки правильности этого объяснения были проделаны другие опыты, в которых вместо стеклянной палочки применялась зубочистка; было установлено, что перо, хотя и было способно удалять мягкие рыхлые продукты коррозии, не производило видимых царапин на незакорродировавшей стали и оставляло лишь слабые отметки на алюминии, но оставляло значительные царапины на свинце.



В тех случаях, когда царапание стеклом делало поверхность катодной (удаляя рыхлые продукты), перо вызывало ток немного меньший, чем возникающий при трении стеклом. Однако на стали в хромате натрия, где царапание стеклом делало поверхность анодной, царапание птичьим пером, которое не могло серьезно повредить окисную пленку, не способствовало появлению тока. В случае свинца, который был достаточно мягким, чтобы царапаться пером, и пленка, несомненно, повреждалась, возникающий ток был примерно в половину меньше, чем ток, возникающий при трении стеклом.

Легко понять, что непрерывная местная зачистка металлической поверхности в жидкости, которая в его отсутствии устойчива, благодаря образованию пленки, приводит к образованию маленького анода, окруженного большой катодной поверхностью и тем самым приводит к усилению коррозии; там, где наблюдается равномерная общая коррозия, местная зачистка дает незначительный эффект.

Показательные результаты были получены Акимовым и Кларк, которые измеряли электродный потенциал различных металлов в 3%-ном хлористом натрии: 1) без зачистки и 2) при непрерывной зачистке поверхности карборундовым диском. Было установлено, что такая «зачистка» сдвигала потенциал некоторых металлов группы «А» (Be, Al, Nb, Cr, Mo) на величину около 500 мв; эти металлы несут на себе толстую защитную пленку. В переходной группе (Fe, Co, Ni) сдвиг потенциала был несколько меньшим, тогда как для некоторых металлов группы «В» (Zn, Cd) он был еще меньшим. Измерения были сделаны и для других металлов и растворов и заслуживают изучения; они в удобной форме изложены в работе Акимова. Дальнейшие исследования по изменению потенциала были проведены Гиддингсом и др. [63].

Хатуелл сконструировал аппарат, в котором материалы могут зачищаться вращающимся камнем в атмосфере аргона в замкнутом сосуде, а потенциал измеряется по отношению к насыщенному каломельному полуэлементу. Были получены необычно отрицательные значения. Алюминий после обработки в аргоне дает значение потенциала — 1,58 в в 3%-ном хлористом натрии и —0,8 в, если после зачистки образец подвергался воздействию воздуха в течение 15 минут; для урана в 3%-ном хлористом натрии потенциал равен — 1,05 в и —0,66 в соответственно после действия воздуха; для циркония в 3%-ном хлористом натрии соответственно —0,99 в и —0,45 в; тогда как для нержавеющей стали 18/8 в 3%-ном азотнокислом натрии —0,15 в и +0,18 в [64].

Эти данные указывают на опасность местной зачистки в коррозионной среде, где она может образовывать маленький анод, окруженный большим катодом или возможность возникновения большой электродвижущей силы и интенсивной коррозии.

Для объяснения результатов опытов с зачисткой представляет интерес работа Куртеля с шлифовкой в вакууме. Сталь шлифовалась в камере электронной дифракции и одновременно изучалась в условиях истирания. При хорошем вакууме искр не наблюдалось, но они возникали, если давление превышало 1,5 мм ртутного столба; после этого быстро возникали кольца, характерные для  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а кольца металлического железа становились постепенно более размытыми [65].

**Попеременная коррозия и зачистка железных сплавов.** Заслуживает внимания интересная работа, проведенная в Дерби. Образцы были выставлены на открытом воздухе и подвергались зачистке через определенные интервалы времени; поскольку скорость коррозии изменяется с погодой, за единицу времени была принята «стандартная неделя», т. е. период времени, который необходим для получения некоторого стандартного увеличения веса образцов. Каждый образец подвергался коррозии в течение заданного количества

стандартных недель перед зачисткой. Во всех случаях кроме серого чугуна, коррозионная стойкость уменьшалась после удаления ржавчины, и скорость коррозии увеличивалась с увеличением частоты зачистки; отсюда ясно, что ржавчина до некоторой степени защитна; скорость коррозии была самой низкой, если ржавчина не удалялась. Чугун вел себя не так как сталь. Серый чугун показал большую стойкость против истирания; его устойчивость против обычной коррозии была примерно такой же как и у стали, но его положение в ряде испытанных материалов повышалось, если они сравнивались между собой после испытания при комбинированном действии истирания и коррозии. Три марки серого чугуна показали хорошую стойкость против коррозии истирания и при комбинированном действии этих факторов [66].

### Прочие ссылки

Библиография, приведенная в работе Уотерхауза по фреттинг-коррозии [67] и в «Симпозиуме по кавитации и гидродинамике» [68], включает много работ, которые заслуживают тщательного изучения. В работах, представленных на этот симпозиум, хорошо рассмотрен механизм образования кавитаций, тогда как химические последствия их разрушения часто упускаются некоторыми авторами; исключительный обзор симпозиума представлен Браймлоу [69]. Краткий отчет о химическом износе и фреттинге приведен в работе Барвелла [70].

Последние канадские работы по кавитации показывают, как разрушение зависит от температуры, давления и смачиваемости; разрушения максимальны при той температуре, при которой количество вибрирующих пузырьков максимально; разработан метод контроля разрушений, которые рассматриваются как следствие совместного механико-химического действия [71]. Рассмотрение кавитационных разрушений с механической точки зрения обобщено в работе Гадфрея [72].

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 1927, 23, 113, esp. p. 152.
2. F. A. Champion, Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 593.
3. F. P. Bowden with S. H. Bastow, D. Tabor, J. W. Menter, K. E. W. Ridler, T. P. Hughes, M. A. Stone, L. Leben, G. K. Tudor, J. S. McFarlane, J. E. Young, G. Rowe, P. H. Thomas, R. F. King, K. R. Eldredge and W. H. Pascoe, Proc. roy. Soc. (A) 1931—32, 134, 404; 1935, 151, 220; 1936, 154, 640; 1938—39, 169, 371, 391; 1939, 172, 263; 1946—47, 188, 329; 1947—48, 192, 247; 1950, 202, 224, 244; 1950—51, 204, 514; 1951, 208, 311, 444; 1952, 212, 439, 477, 485; 1954, 223, 29, 225; 1955, 229, 181, 198; 1956, 235, 210.
4. Proc. roy. Soc. (A) 1951, 212, 439—520. F. P. Bowden, Research 1950, 3, 147; Endeavour 1957, 16, 5. F. P. Bowden and D. Tabor, «Friction and Lubrication of Solids» (Clarendon Press).
5. F. P. Bowden, J. Inst. Petroleum 1948, 34, 654; E. B. Greenhill, *ibid.* 1948, 34, 659; J. N. Gregory, *ibid.* 1948, 34, 670; B. S. Wilson and F. H. Garner, *ibid.* 1951, 37, 225; O. Beeck, «The Chemical Background for Engines Research» 1943, pp. 260, 273 (Interscience Publishers); G. I. Finch, Proc. phys. Soc. (B) 1950, 63, 785; A. Bukowiecki, Schweiz. Arch. angew. Wiss. 1951, 17, 182; J. Pomey and F. Loury, Métaux et Corros. 1949, 24, 135; G. H. Denison and P. C. Condit, Industr. engng. Chem. 1945, 37, 1102; C. F. Prutton, D. Turnbull and D. R. Frey, *ibid.* 1945, 37, 917; W. Hirst and J. K. Lancaster, Proc. roy. Soc. (A) 1954, 223, 324; E. C. Greenhill, Trans. Faraday Soc. 1949, 45, 625, 631. Symposium on the Protection of Motor Vehicles from Corrosion 1958 (Soc. Chem. Ind.), esp. papers by W. G. Stevenson and N. E. F. Hitchcock.
6. M. Kerridge and J. K. Lancaster, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 236, 250; J. F. Archard and W. Hirst, *ibid.* 1956, 236, 397; 1956—57, 238, 515; J. K. Lancaster, Proc. phys. Soc. (B) 1957, 70, 112; W. Hirst and J. K. Lancaster, J. appl. Phys. 1956, 27, 1057.
7. R. B. Waterhouse, Proc. Instn. mech. Engrs. 1955, 169, 1157; F. W. Fink, Soc. Automotive Engrs. Jan. 1954. F. T. Barwell, J. Inst. Met. 1957—58, 86, 257, esp. p. 263. J. S. Halliday and W. Hirst, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 236, 411; J. S. Hal-

- liday, Conference on Lubrication and Wear (Inst. Mech. Engrs. Oct. 1957); K. H. R. Wright, Proc. Inst. mech. Engrs. 1952—53, **1B**, 556; Corros. Prev. Control 1954, **1**, 405; L. Grunberg and K. H. R. Wright, Proc. roy. Soc. (A) 1955, 232, 403; H. H. Uhlig, W. D. Tierney and A. McClelland, Amer. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Pub. **144** (1953); J. R. McDowell, *ibid.* **144** (1953); I. Ming Feng and H. H. Uhlig, J. appl. Mech. 1954, **76**, 395, 401; D. Godfrey, E. E. Bisson and J. M. Bayley, N. A. C. A. tech. notes **2180** (1950) and **3011** (1953); H. C. Gray and R. W. Jenny, Trans. Soc. Automotive Engrs. 1944, **52**, 511. G. A. Tomlinson, Proc. roy. Soc. (A) 1927, **115**, 472; G. A. Tomlinson, P. L. Thorpe and H. J. Gough, Proc. Instn. mech. Engrs. 1939, **141**, 223; A. Thum and F. Wunderlich, Z. Metallk. 1935, **27**, 277.
8. J. S. Halliday and W. Hirst, Proc. roy. Soc. (A) 1956, **236**, 411.
9. J. R. McDowell, Amer. Soc. Test Mater., Fretting Symposium, Spec. Tech. Report **144** (1953), p. 24.
10. B. W. Sakmann and B. G. Rightmire, N. A. C. A. tech. Note **1492** (1948); D. Godfrey, N. A. C. A. Report **1009** (1951); I-Ming Feng and H. H. Uhlig, J. appl. Mech. 1954, **21**, 395; I-Ming Feng and B. G. Rightmire, Chartered mech. Engr. 1956, **3**, 157; I-Ming Feng and B. G. Rightmire, Proc. Instn. mech. Engrs. 1956, **170**, 1055; K. H. R. Wright, *ibid.*, 1952—53, **1B**, 556; 1956, **170**, 1062; H. Cornelius and F. Bollenrath, Arch. Eisenhüttenw. 1940—41, **14**, 335; K. Dies, *ibid.*, 1942—43, **16**, 399; J. J. Broeze, Engineering 1952, **173**, 693; N. E. Promisel and G. S. Mustin, Corrosion 1951, **7**, 377, esp. p. 380.
11. K. Dies, H. Schottky and H. Hiltenkamp, Stahl u. Eisen 1936, **56**, 444.
12. J. S. Halliday, Conference on Lubrication and Wear, Oct. 1957, paper 39 (Instn. mech. Engrs.).
13. A. J. Fenner, K. H. R. Wright and J. Y. Mann, Internat. Conf. on Fatigue of Metals, 1956, Session 4, Paper 8 (Instn. mech. Engrs.).
14. K. H. R. Wright, Instn. mech. Engrs. Conf. on Lubrication and Wear, Oct. 1957, Paper 26.
15. J. S. Halliday and W. Hirst, Proc. Instn. mech. Engrs. 1956, **170**, 1062.
16. K. H. R. Wright (Priv. Comm., Dec. 16, 1955); cf. U. R. Evans, Proc. Instn. mech. Engrs. 1956, **170**, 1061.
17. E. J. Warlow-Davies, Proc. Inst. mech. Engrs. 1941, **146**, 32; 1942, **147**, 86.
18. R. B. Waterhouse, Proc. Instn. mech. Engrs. 1955, **169**, 1157, 1171.
19. A. J. Fenner and J. E. Field, Rev. Metallurg. 1958, **55**, 475.
20. R. T. Rolfe, Allen Engineering Review 1953, **30**, 13; 1955, **34**, 24.
21. K. L. Johnson, Proc. Instn. mech. Engrs. 1955, **169**, 1167, esp. p. 1169.
22. W. E. Campbell, Corros. Tech. 1954, **1**, 204.
23. Engineering 1954, **178**, 171, F. G. Kay, p. 229; E. W. H. and R. F. Strohecker, Corros. Tech. 1954, **1**, 206.
24. J. H. Schulman, R. B. Waterhouse and J. A. Spink, Kolloid-zsch. 1956, **146**, 77.
25. J. W. Midgley, J. Iron St. Inst. 1957, **185**, 215.
26. J. E. O. Mayne, Engineering 1939, **148**, 157; A. E. McClelland, Iron Coal Trades Rev. 1943, **146**, 151; E. M. Trent, J. Iron St. Inst. 1941, **143**, 401P, esp. p. 410P. J. Firminger, Corros. Prev. Control 1956, **3**, April, p. 25.
27. «Proceedings of Conference on Wire Ropes in Mines», Inst. of Mining and Metallurgy (1950—51); A. E. McClelland, R. S. Brown, I. A. Usher and L. W. Sproule.
28. A. Bukowiecki, Schweiz. Bauzeitung 1958, **76**, Heft 30.
29. K. S. Iyengar and E. G. Richardson, Nature 1958, **181**, 1329.
30. R. S. Silver, Engineering 1942, **154**, 501; F. von Schwarz, Z. Metallk. 1941, **33**, 236; H. Schröter, Mitt. Ver. dtsh. Ing. 1933, **77**, 865.
31. R. N. Ride, Symposium on Corrosion (Melbourne University) 1955—56, p. 267, esp. p. 269; C. Bondy and K. Söllner, Trans. Faraday Soc. 1935, **31**, 835, esp. p. 837.
32. S. F. Dorey, J. Inst. Met. 1953—54, **82**, 497, esp. p. 500; cf. P. Efield, L. M. Olosher and A. J. O'Neill, Paper to (American) Society of Naval Architects and Marine Engineers, May 1956, p. 20.
33. G. T. Callis, Priv. Comm., April 29, and May 2, 1958.
34. R. T. Knapp, N. P. L. «Symposium on Cavitation in Hydrodynamics» 1956, Paper 19, p. 10 (H. M. Stationery Office).
35. G. Petracchi, Metallurg. ital. 1949, **41**, **1**; V. Foltyn, Strojirenstvi 1952, **2**, 402.
36. G. T. Callis, N. P. L. «Symposium on Cavitation in Hydrodynamics» 1955, Paper 18 (H. M. Stationery Office).
37. N. P. L. «Symposium on Cavitation in Hydrodynamics» 1956 (H. M. Stationery Office); especially contributions by P. Eisenberg, G. T. Callis, W. H. Wheeler, R. E. H. Ras-mussen.
38. K. K. Shalnev, C. R. Acad. Sci. (U. R. S. S.) 1951, **78**, 33.
39. T. C. Poulter, J. appl. Mech. 1942, **9**, A31.

40. W. C. Schub, H. Peters and L. H. Milligan, *Metals and Alloys* 1937, 8, 126; R. Beeching, *Trans. Instn. Engrs. Shipb. Scot.* 1941—42, 85, 210; 1946, 90, 203, 239; F. N. Speller and F. L. LaQue, *Corrosion* 1950, 6, 209; Y. Bonnard and E. Josso, *Métaux et Corrosion* 1948, 23, 116.
  41. F. McAlister, *Trans. Instn. Engrs. Shipb. Scot.* 1941—42, 85, 244.
  42. E. G. Richardson, *Endeavour* 1950, 9, 149.
  43. G. T. Callis, *Metal Ind. (Lond.)* 1951, 79, 167, esp. p. 168.
  44. A. J. Murphy and G. T. Callis, *Transy Instn. Engrs. Shipb. Scot.* 1946, 90, 236; see reply by R. Beeching on p. 244.
  45. R. I. Higgins, R. C. I. R. A., *J. Res. Dev. Dec.* 1957, 7, 129; H. G. Duff, *Corros. Tech.* 1958, 5, 250.
  46. E. Crewdson, *The Engineer* 1953, 195, 122; W. D. Chesterman, *Proc. phys. Soc. (B)* 1952, 65, 846.
  47. G. D. Bengough and R. May, *J. Inst. Met.* 1924, 32, 81, esp. pp. 204, 209, 220.
  48. H. Claassen, *Korrosion u. Metallsch.* 1936, 12, 305.
  49. L. Passerini, *L'energia elettrica* 1929, 6, 168; 1932, 9, 894; G. Scarpa, *ibid.* 1933, 10, 210; N. Faletti, *ibid.* 1934, 11, 277; R. Auerbach, *Kraftwerk*, 1931, p. 15.
  50. H. Mueller, *Z. Ver. dtsh. Ing.* 1935, 79, 1165.
  51. E. Honegger, *Elektrotech. Zeitsch.* 1929, 50, 465; *Brown-Boveri Rev.*—1927, 14, 95; *ibid.* 1934, 21, 25; H. Zschokke, *Korros. Metallsch.* 1937, 13, 386.
  52. L. S. Robson, *The Engineer* 1957, 203, 978.
  53. T. H. Burnham, *Trans. Inst. mar. Engrs.* 1934, 46, 1, esp. p. 10; L. M. Davis and J. M. Mousson, *Metal Progr.* 1939, 35, 349.
  54. *Corrosion Feb.* 1953, Conference and Exhibition Section, p. 34.
  55. R. A. Schaefer, J. F. Cerness and H. A. Thomas, *Trans. Inst. Metal Finishing* 1954, 31, 454.
  56. G. Welter, *Engineering* 1938, 145, 521; M. Vater, *Z. Ver. dtsh. Ing.* 1937, 81, 1305.
  57. A. Keller, *Schweiz. Arch. angew. Wiss.* 1957, 23, 346.
  58. W. F. Oxford, *Corrosion* 1957, 13, 615t.
  59. R. Hay, *Priv. Comm.*, Oct. 31, 1927.
  60. J. W. Mellor, «*Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical chemistry*», 1935 edition, Vol. 19, pp. 246—251.
  61. U. R. Evans, *J. Soc. chem. Ind.* 1926, 45, 37T, esp. p. 42T; 1928, 47, 55T, esp. p. 61T.
  62. U. R. Evans, *J. Inst. Met.* 1925, 33, 27.
  63. G. W. Akimov, *Corrosion* 1955, 11, 515t, esp. pp. 525t, 527f. J. C. Giddings, A. G. Funk, C. J. Christensen and H. Eyring, *J. electrochem. Soc.* 1959, 106, 91.
  64. H. Hatwell, *C. R.* 1953, 236, 1881.
  65. R. Courtel, *Métaux et Corros.* 1950, 25, 188.
  66. J. Dearden and J. D. Swindale, *J. Iron St. Inst.* 1957, 185, 227.
  67. R. B. Waterhouse, *Proc. Instn. mech. Engrs.* 1955, 169, 1157.
  68. «*Symposium on Cavitation in Hydrodynamics*» 1955 (H. M. Stationery Office).
  69. E. I. Brimelow, *Engineering* 1956, 181, 14.
  70. E. T. Barwell's «*Lubrication of Bearings*» (Butterworth).
  71. W. C. Leith, *Engng. J. (Montreal)* March 1959.
  72. D. J. Godfrey, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1959, p. 686.
-

## ГЛАВА XIX

### ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ И ИСПЫТАНИЯ

#### НЕОБХОДИМОСТЬ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

**Значение измерений в научной работе.** В исследовании механизма процесса имеются два этапа. Первый из них состоит в определении соответствия результатов измерений уравнению, выведенному на основании теории, которая предполагается правильной. Если такого соответствия нет, то эта теория должна быть отвергнута. Однако и соответствие не решает вопроса полностью. Возможно, что данная серия измерений согласуется в пределах экспериментальных ошибок, с двумя (или более) уравнениями, которые могут быть совершенно различными, если их выражать в алгебраической форме. Кроме того, одинаковые уравнения могут быть получены в результате выводов, основанных на двух (или более) разных механизмах. Таким образом, параболическое, обратное и прямое логарифмические уравнения роста пленок могут быть выведены простыми математическими рассуждениями, исходящими из существенно различных предпосылок. Поэтому на следующем этапе исследования нужно выяснить, будут ли согласовываться числовые значения постоянных, включенных в уравнения, вычисленные для данного механизма, с результатами, полученными экспериментально. Если такое соответствие установлено только для одного механизма, то именно он, по крайней мере, предварительно должен быть принят, а другие — отвергнуты.

Например, постоянная скорость, которая имеется в параболическом уравнении роста пленки, по предположению Вагнера может быть вычислена, исходя из электрических свойств вещества пленки. Очень хорошее согласование этой величины со значениями, полученными из опыта, является доказательством правильности механизма, предложенного Вагнером. Если предложенный механизм полностью неправильный, нет основания ожидать, что значения, вычисленные и полученные из опытов, будут даже величинами одного порядка.

Если электрохимический механизм коррозии в растворах солей справедлив, то электрические токи, протекающие между разными участками металлического образца, должны соответствовать по закону Фарадея измеренной скорости коррозии. Совпадение вычисленных и измеренных значений дает прямое подтверждение правильности механизма по существу. Если бы механизм не был электрохимическим, то вычисленные и наблюдаемые значения даже не были бы величинами одного порядка. Следует подчеркнуть, что такая согласованность между вычисленными и измеренными значениями получается в коррозионных исследованиях без произвольных предположений относительно количественных значений, включенных в выражения, характеризующие процесс. В этом отношении исследование кинетики коррозионных процессов достигло более высокого научного уровня, чем кинетики многих других процессов в физической химии, где согласование между

сериями вычисленных и экспериментально полученных значений получается только в результате различного рода предположений и принятия многих произвольных констант.

Согласованность между вычисленными и наблюдаемыми значениями в коррозионных исследованиях не есть следствие произвольных предположений и убедительно доказывает существенную справедливость принятого механизма процесса. Другими словами, научные обоснования кинетики коррозионных процессов более удовлетворительны, чем научное обоснование кинетики некоторых других явлений, рассматриваемых обычно как «чисто» научные.

**Значение измерений при решении практических вопросов.** Если интерес к коррозии появляется вследствие затруднений, возникающих в практической работе, а не при научных исследованиях, количественные данные также необходимы, например в таких случаях, когда нужно установить, сколько времени простоят в атмосфере или жидкости лист или пластина определенной толщины до ее перфорации в результате коррозии, или как долго будут находиться напряженные элементы конструкции в агрессивной среде до разрушения. На первый взгляд кажется, что ответ может быть легко получен эмпирическими измерениями скорости коррозии металлов в соответствующих условиях. Может казаться, что нет необходимости в понимании механизма процесса для ответа на заданный вопрос. Однако легко показать, что эмпирические данные не обеспечивают удовлетворительного ответа. Интенсивность коррозии зависит от совокупности многих факторов (например, времени, температуры, скорости течения и концентрации каждой составляющей в металлической, жидкой и газообразной фазах). Если должны быть исследованы эмпирически десятки переменных для десяти различных условий, необходимо провести десять миллиардов опытов, чтобы обследовать все возможные комбинации. Даже если некоторые маловероятные комбинации будут исключены из программы испытаний, проведение оставшихся испытаний выходит за пределы возможного. Для выполнения этой огромной работы не найдется достаточного квалифицированного экспериментатора, и вообще ставить такую задачу нельзя.

Если мы предположим, что количественные измерения выполнены и результаты их зарегистрированы, возможно они не смогут ответить на вопросы, поставленные промышленностью. Простота геометрической формы образцов, применяющихся в лаборатории и на коррозионных станциях, редко соответствует реальному словию. Приходится применять результаты опытов, полученных в простых условиях, к другому, более сложному случаю. Это возможно только при понимании механизма процесса. Если же в распоряжении имеются только эмпирические данные, ответ на многие практические вопросы является результатом догадки. Таким образом, некоторое научное обоснование является совершенно необходимым даже при решении чисто утилитарных вопросов.

Широко распространено мнение, что коррозионные вопросы могут успешно решаться при помощи таблиц, содержащих эмпирически определенные скорости коррозии. Однако этот способ содержит другие трудности. Если какой-нибудь материал равномерно корродирует под влиянием определенной жидкости и если скорость разрушения подчиняется простому закону (например, количество разрушенного металла пропорционально времени), то в общем легко вычислить уменьшение толщины за определенное время. Если закон, устанавливающий разрушение ( $Q$ ) от времени ( $t$ ) более сложен, то в таблице должно быть более одного значения для каждой комбинации электролит—металл. Если, например, уравнение имеет вид

$$Q = k_1 t + k_2 t^2 + k_3 t^3,$$

потребуется три столбца, дающих значения  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  для каждой комбинации металла с агрессивной жидкостью. Даже если в случае равномерной

коррозии это окажется возможным, то когда коррозия локализуется на небольших участках или в трещинах, составление таблиц в удобной для использования форме становится еще более трудной и сложной задачей.

Многие из опубликованных таблиц, предназначенных для химиков, работающих в промышленности, содержат потерю толщины, выраженную в  $\text{мм/год}$ , которая, по-видимому, получена из потери веса при предположении, что коррозия носит равномерный характер. Если в действительности коррозия локализуется, потеря толщины в наиболее уязвимых точках будет значительно больше этих значений.

Попытка устранить это затруднение введением «фактора неравномерности» неудовлетворительна.

Бесспорно, что для некоторых целей лучше всего создать таблицы другого типа, в которых при небольшом количестве цифровых данных, основанных на практическом опыте, давалась бы качественная характеристика с указанием, будет ли данный материал достаточно стоек в определенных условиях. Это даст возможность установить пригодность применения материала в каком-либо производстве. Сведения такого рода приведены в таблицах Рабальда [1].

Бывают, однако, случаи, когда цифровые данные имеют существенное значение. Хорошо известный «Справочник по коррозии», выпущенный под редакцией Улига [2], в котором отдельные разделы написаны соответствующим специалистом, содержит много ценных количественных данных в виде таблиц и диаграмм, а также в тексте. Как качественные, так и количественные данные, кроме этого, приводятся в других книгах [3], [4].

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ

**Методы получения кривых роста пленок.** Размеры окисных, сульфидных и подобных пленок на металле могут быть найдены гравиметрически — определением возрастания веса, электрохимически — измерением количества кулонов электричества, необходимого для восстановления пленки, или оптическими методами — наблюдением за изменениями, сопровождающими образование пленки. Оптический метод позволяет наблюдать за утолщением пленки на одном образце, что дает возможность показать с помощью кривой утолщение в зависимости от времени. Электрохимический метод требует большого количества образцов, которые должны выдерживаться в кислороде (или другом реагенте) в течение разного времени. Каждый образец дает только одну точку на кривой, связывающей рост пленки со временем.

То же самое относится к гравиметрическому методу; однако можно, используя специальные весы, изучать увеличение веса образца, окисляющегося при постоянной температуре, и получить полную кривую в результате наблюдений за одним образцом. Методы, при которых каждый образец дает только одну точку, требуют много времени, и, так как точки часто не ложатся точно на кривую, возникает необходимость проводить по несколько опытов для каждого значения времени и наносить на кривую среднее значение приращения веса. Если получена плавная кривая, то она отражает поведение материала, а не отдельного образца. Электрохимический метод имеет особое значение в том случае, когда пленка состоит из нескольких слоев, разных окислов, так как часто их можно определить отдельно.

**Усложнения, вызываемые уже существующими окислами.** На металлических образцах, которые прошли предварительную подготовку на воздухе, всегда имеется невидимая окисная пленка, причем с большинством методов подготовки связано разрушение или нарушение цельности слоя металла. На механически полированной поверхности существует так называемый слой

Бейльби, который состоит из смеси частичек металла, окиси и полировочного материала. Структура этого слоя считается некоторыми исследователями стекловидной, но правильнее ее считать состоящей из разрушенных кристалликов, размеры которых, хотя и превышают, но сравнимы с межатомами расстояниями. На шлифованной поверхности, возможно, есть осколки блоков, а также смесь окислов и металла. Эта смесь может получиться или вследствие окисления кислородом, проникающим между обломками, или разогревания в результате шлифовки, или в результате того, что невидимая окисная пленка, уже существующая перед шлифовкой, будет вдавливаться в металл вместо того, чтобы удаляться с поверхности. Очевидно, что твердый окисел вдавливается в более мягкий металл, когда шлифующий инструмент под нагрузкой проводится по окисленной поверхности. Такое же вдавливание может происходить во время шлифовки шкуркой или карборундом. Беспорядочная смесь металла и окисла часто существует на поверхности металла, и изучение окисления шлифованных образцов дает ценные практические сведения [5].

Изучение кинетики окисления некоторые исследователи считают нужным начинать с поверхности, свободной от окислов. Такая поверхность может быть получена нагреванием образца в водороде. До температуры испытания образец доводится без доступа воздуха. Некоторые авторы предполагают, что после восстановления в водороде может образоваться рыхлый слой металла. Однако если температура не слишком высока, при последующем окислении это предположение не подтверждается<sup>1</sup>.

Возможно, что у металлов, у которых окислительный процесс сопровождается движением катионов через пленку наружу, восстановление в водороде будет вызывать движение катионов в обратном направлении и, таким образом, структура металла, полученная вследствие восстановления, должна быть достаточно плотной. Метод восстановления водородом применялся Винтерботтомом (стр. 720) для подготовки образцов перед оптическим исследованием процесса окисления, причем он предположил наличие рыхлого слоя. Такой же метод был применен в Кембридже при исследованиях железа Дэвисом (стр. 758) и меди—Миллсом (стр. 778).

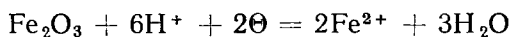
**Гравиметрическое измерение толщины пленки.** Если за определенное время окисление приводит к увеличению веса на  $W$  граммов у образца в  $A$  см<sup>2</sup>, то толщина окисной пленки, выраженная в см, очевидно равна  $\frac{W}{AD} \cdot \frac{M}{(M-m)}$ , а толщина слоя окисленного металла равна  $\frac{W}{Ad} \cdot \frac{m}{(M-m)}$ , где  $D$  и  $d$  — соответственно плотность окисла и металла,  $M$  — молекулярный вес окисла и  $m$  — вес металла в  $M$  окисле (например,  $m$  — это атомный вес меди в случае  $\text{CuO}$  и удвоенный атомный вес меди в  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

**Измерение толщин пленки катодным восстановлением.** При этом способе образец с легковосстанавливаемым окислом подвергается катодному восстановлению постоянным током (порядка миллиампер). Ток получают от источника с довольно высокой э. д. с. (порядка 100 в) и последовательно включают большое сопротивление (порядка  $10^5$  ом). Величина сопротивления вполне сопоставима с внутренним сопротивлением ванны, в которой происходит восстановление. При этих условиях изменение потенциала при восстановлении не влечет за собой изменение тока  $I$ . Количество электричества (кулонов), прошедшее через ванну, равно  $I \cdot t$ , где  $t$  — время в сек. до изменения потенциала, которое указывает на завершение восстановления. Толщина пленки определяется по уравнению  $Jit/FAD$ , где  $J$  — экви-

<sup>1</sup> В одном из ранних исследований, в котором невидимая окисная пленка на меди удалялась катодным восстановлением при обычной температуре, была получена невидимая пленка рыхлого металла. Эта пленка влияла на последующее поведение металла, и при комнатной температуре образовалась достаточно толстая пленка, чтобы появилось несколько порядков интерференционной окраски [6].



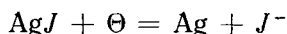
валентный вес вещества пленки, т. е. молекулярный вес, деленный на число электронов, идущих на восстановление каждой молекулы,  $F$  — число Фарадея. Для процесса



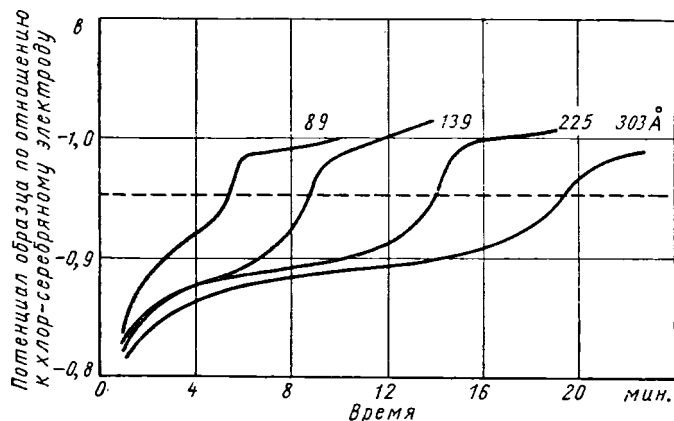
$J$  равно  $M/2$ . Для процесса восстановления закиси меди до металла  $J$  также равен  $M/2$



но для реакции восстановления иодида серебра



$J$  равен  $M$ . Изменение потенциала обычно происходит постепенно, как показано на фиг. 127, и точка перегиба, в которой изменение скорости со временем наибольшее, указывает на конец процесса. Если пленка состоит из нескольких компонентов (различные окислы или сульфиды или различные окислы и сульфиды), то на кривой будет несколько пологих участков, и иногда можно определить число отдельных компонентов.



Фиг. 127. Кривые электрометрического восстановления пленок окиси железа; пунктирная линия показывает значение потенциала, при котором принимается, что восстановление окончено (Дэвис, Эванс и Агар).

Электрометрический метод использован главным образом для изучения пленок на серебре, меди и железе (ссылка дана на стр. 709). Недавно этот метод был применен для изучения роста пленки на воздухе. Высокое перенапряжение выделения водорода делает возможным количественное восстановление окисла на олове в соответствии с законом Фарадея [7]. Хотя этот метод главным образом применим для пленок, имеющих толщину, характерную для цветов побежалости, он может быть применим для самых тонких пленок. Дэвис определил пленку толщиной около  $5\text{Å}$  на серебре, нагретом в кислороде до  $800^\circ$  (можно считать, что происходила хемосорбция кислорода или образование двумерной окисной пленки). Разница между кривыми потенциал — время для такого образца и серебра, предварительно нагретого в водороде, представлена Дэвисом [8].

**Сравнение толщины пленки разными методами.** Банистер определял толщину пленки иодида серебра на серебре, применяя для одного и того же образца следующие методы:

1. Увеличение веса (на микровесах). Определялось увеличение веса вследствие образования пленки в результате воздействия йода, растворенного в хлорсформе.

2. Количество кулонов, требующееся для восстановления пленки в  $0,1\text{ н.}$  растворе азотнокислого калия.

3. Количество восстановившегося иодида (применяя нефелометрию). Исследовалось десять образцов с различным количеством иодида.

В каждом случае было получено хорошее согласование трех величин, что дает уверенность в правильности каждого из этих трех методов. Полученные значения приведены в табл. 27а.

Банистер проводил восстановление, замыкая накоротко серебро с иодидной пленкой с цинком. Позднее Милей, присоединяя извне э. д. с., сравнил потерю веса окисленного железа с количеством кулонов, израсходованным при частичном катодном восстановлении пленки окиси железа в хлористом аммонии, и получил хорошее согласование результатов. Прайс и Томас, применяя аналогичный метод для оценки сульфидных пленок на серебре, получил три значения для каждого образца. Они определяли: 1) увеличение веса, когда сульфидные пленки образовывались под действием паров сернистого аммония; 2) количество кулонов, необходимое для катодного восстановления до серебра в растворе хлористого аммония; 3) потерю веса после восстановления. В этом случае для каждого образца было получено по три значения. Испытывалось по четыре параллельных образца, совпадение результатов было очень хорошее (табл. 27б).

Таблица 27

Результаты исследования одного образца тремя различными методами

а. Образцы серебра с иодидной пленкой (Эванс и Банистер)			
№ образца	Увеличение веса	Электрометрия	Нефелометрия
	в мг/см <sup>2</sup>		
1	0,162	0,161	0,167
2	0,128	0,130	0,113
3	0,106	0,096	0,113
4	0,059	0,059	0,058
5	0,040	0,042	0,040
6	0,040	0,035	0,037
7	0,018	0,020	0,017
8	0,014	0,014	0,014
9	0,004	0,006	0,004
10	0,002	0,003	0,004
б. Образцы серебра с сульфидной пленкой (Прайс и Томас)			
№ образца	Увеличение веса	Электрометрия	Потеря веса
	в мг		
1	3,60	3,61	3,46
2	3,93	3,81	3,83
3	4,80	4,90	4,60
4	3,93	4,02	3,86

То обстоятельство, что во всех случаях данные электрометрических измерений хорошо совпадали с данными измерений, полученными другими методами, является подтверждением правильности принятого механизма. Методы, применявшиеся в более ранних работах, в последующих работах были значительно видоизменены. Милей работал с открытым сосудом и использовал в качестве электролита раствор хлористого аммония. Он применял высокую плотность тока, так что время восстановления было небольшим и ошибки были соответственно малыми. Позднее исследователи предпочитали более низкую плотность тока, что позволяло точнее установить конец

восстановления. При низких плотностях тока в методе Милея неточности вызывались бы: 1) катодным восстановлением растворенного кислорода; 2) разрушением пленки в ходе восстановления местными токами, возникающими в слабых местах. Применение закрытых ячеек и тщательное удаление кислорода впервые было предложено Кемпбеллом и Томасом.

При восстановлении пленок различными экспериментаторами были использованы разные растворы. Миллс отмечает (стр. 778) преимущество буферированных растворов, так как потенциал восстановления зависит от pH. Раствор хлористого аммония, который с успехом применялся Милеем и Дэвисом, по мнению Мейна и Ханкока, разрушает невидимую пленку без катодной поляризации. Это разрушение может происходить благодаря восстановлению пленки около случайных трещин. Дэвис отжигал железо в атмосфере водорода, что по всей вероятности снижало внутренние напряжения, вызывающие растрескивание. Милей, работая с шлифованными образцами, применял высокую плотность тока, так как выше определенного значения плотности тока ошибки за счет местных токов, возникающих у трещин, не будет по причине, аналогичной той, которая была указана Бианки в связи с катодной защитой (стр. 809). Ниже этого значения часть катодного тока, необходимого для разрушения пленки, будет доставляться местными анодами, что будет занижать результаты электрометрических измерений. Освин и Коен применяли для электрометрического определения пленок на железе буферный раствор, содержащий буру и соляную кислоту,  $\text{pH} = 7,5$ . Они отмечают, что точность этого метода не превышает  $\pm 15\%$ .

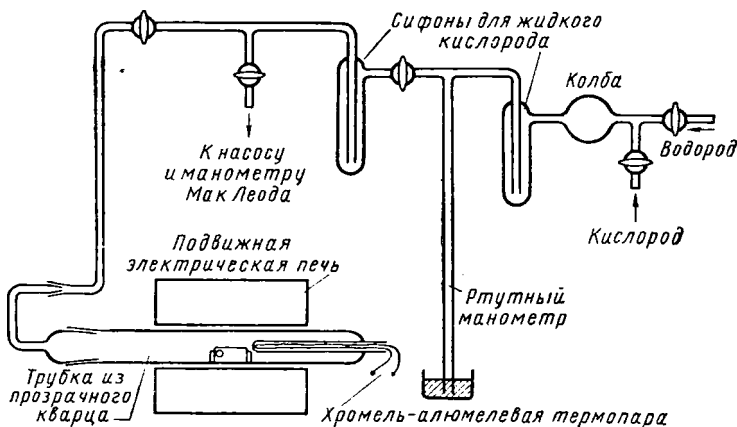
Фосфатный буфер применялся при исследовании пленок окиси на меди Миллсом и окиси на серебре — Дэвисом. Для пленок на меди Ламберт и Тревой использовали хлористый калий, предварительно очищенный электролизом. Буиллон, Пирон и Де Лиль для пленок, содержащих окись меди, закись меди и гидроокись меди, предпочитали применять едкий натр. Дэвис при исследовании пленок на железе в аппарате, изображенном на фиг. 129, получил удовлетворительное совпадение результатов микрогравиметрического и электрометрического измерения, когда имела пленка только из окиси железа. На образцах, на которых под окисью железа был слой магнитной окиси, согласования результатов не было, так как магнитная окись не восстанавливалась в условиях опыта. Миллс получил хорошее совпадение результатов при определении толщины пленок на меди электрометрическими и гравиметрическими методами. Данный вопрос рассматривается во многих статьях [9].

Ханкок и Мэйн для измерений катодным восстановлением толщины невидимой пленки, образовавшейся на железе, находившемся на воздухе над хлористым кальцием в течение 48 час., применяли деаэрированный раствор хлористого натрия. Они нашли, что для травленого железа, травленой стали и железа, восстановленного водородом, толщина пленки соответственно равна  $40\text{\AA}$ ,  $36,5\text{\AA}$  и  $26\text{\AA}$ . Пленка усиливается и утолщается на 20—120%, если образец впоследствии помещается в раствор таких ингибиторов, как например, бензоат, ацетат, борат, карбонат или гидроокись натрия [10].

**Анодные измерения толщины пленки.** Для благородных металлов, таких как медь и серебро, которые легко восстанавливаются до металла, или для железа, у которого восстановление окиси железа до ионов закиси железа в растворе хлористого аммония протекает плавно, возможно применить электрометрическое восстановление пленки на катоде. Для алюминия катодное восстановление невозможно и Харт применял следующую анодную обработку. Известно (стр. 225), что пленка, полученная на алюминии анодированием, например в виннокислом аммонии, быстро вырастает до определенной толщины, после чего ее рост почти прекращается. Достигнутая толщина пропорциональна падению напряжения в пленке и примерно равна одному

вольту на  $14,5\text{\AA}$ . Если алюминиевый образец с имеющейся на нем пленкой толщиной  $y$  (выраженной в ангстремах) анодно поляризовать при низком потенциале, то будет проходить ток. Если потенциал повышать скачками, то ток, измеряемый при каждом значении потенциала, резко изменится, когда потенциал достигнет значения  $y/14,5$ . При этом становится возможным дальнейший рост пленки по всей поверхности. Харт применял ротационный переключатель, который позволяет получить ступенчатое изменение потенциала. Через каждые 2 мин. потенциал возрастал на  $0,2\text{ в}$ . Принцип, лежащий в основе этого метода, прост, но нужно принимать во внимание различные усложняющие обстоятельства. Перед применением этого метода рекомендуется ознакомиться со статьями, в которых он описан [11], и сравнить с простым методом, разработанным независимо Хантером и Фаулем [12].

**Приборы для изучения роста пленок в кислороде.** При всяком исследовании необходимо иметь аппаратуру, пригодную для данных целей. Нельзя



Фиг. 128. Установка для окисления (Дэвис, Эванс и Агар).

копировать аппаратуру, предназначенную для других целей. Для общего руководства здесь будут описаны несколько приборов, применявшихся в последнее время в Кембридже.

При исследовании окисления железа Дэвис (стр. 709) применял установку, показанную на фиг. 128. Образец находился в трубке из прозрачного кварца, помещаемой в подвижную электрическую трубчатую печь, которую можно было переместить на любое место трубки с образцами. Трубку можно было наполнить тщательно очищенным водородом и удалить его перед заполнением другим газом.

Образец, обезжиренный ацетоном и обработанный после этого в течение 2 час. бензином в аппарате Сокслета, высушивался и выдерживался в атмосфере тщательно очищенного водорода при давлении в  $10\text{ ат}$  и температуре  $470^\circ$  в течение двух периодов по 10 мин. В промежутке между этими периодами создавался вакуум. Образец охлаждали в вакууме, выдерживали в течение 24 час. в эксикаторе и взвешивали на микровесах. Затем образец выдерживался в вакууме при  $360^\circ\text{ С}$  и пленка, образовавшаяся на воздухе, удалялась восстановлением в водороде за 2 периода по 10 мин. После вакуумирования и охлаждения до температуры опыта, впускался кислород при давлении  $1/5\text{ ат}$ . По окончании окисления установка вновь эвакуировалась, и образец быстро перемещался с помощью магнита в холодный конец трубки. Когда образец охлаждался до комнатной температуры, он извлекался и взвешивался. Гравиметрические измерения были ошибочны, вследствие небольшого количества кислорода в невидимой пленке, которая уже была при пер-

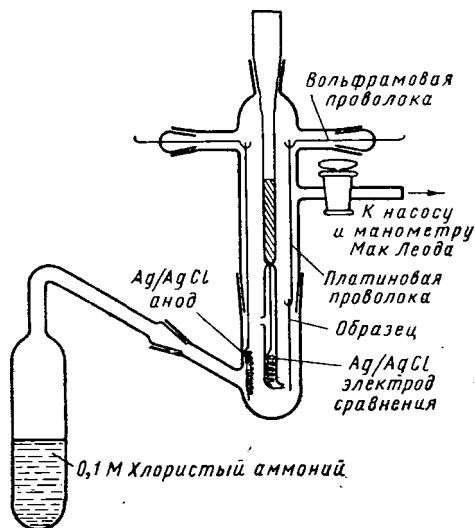
вом взвешивании. Слой пленки, состоящий из окиси железа, измерялся электрометрически. Поверхность полностью покрывалась двумя слоями полистирола, за исключением кружка площадью  $1 \text{ см}^2$  и участка сверху для присоединения контакта. Окислы, находящиеся на незащищенной поверхности, определялись катодным восстановлением при  $17 \text{ ма/см}^2$  в  $0,1 \text{ н.}$  хлористом аммонии. На установке, показанной на фиг. 129, в качестве анода использовался хлорсеребряный электрод. Анодной реакцией был разряд ионов хлора. Образец подвешивался на платиновом крючке таким образом, чтобы незащищенный кружок находился напротив соединительной трубки, идущей к электроду сравнения. Раствор хлористого аммония деаэрировался в боковой части аппарата замораживанием в жидком кислороде с разряжением до  $5 \times 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$ ; затем раствор оттаивался. Этот процесс повторялся дважды, причем сосуд во время оттаивания изолировался от диффузионного масляного насоса. Затем вводился водород до тех пор, пока давление достигало  $1 \text{ ат.}$  При повороте боковой части прибора раствор самотеком перетекал в реакционный сосуд и покрывал поверхность образца.

В случае очень тонких пленок этот процесс видоизменялся. Образец вначале подвешивался на стеклянном крючке, и затем в намеченный момент поворотом крючка он с него сбрасывался. При падении образец попадал на медную стойку, таким образом электрическая цепь замыкалась при погружении.

Потенциал вначале измерялся каждую минуту, а по мере приближения к конечной точке — каждые 15 сек. Типичные кривые потенциал—время показаны на фиг. 127 (стр. 707). Точка перегиба считается конечной точкой. Если имеется магнетит, то после того, как исчезнет пленка закиси железа, дающая окраску, остаются темные пятна. Если же магнетита нет, образец после восстановления будет блестящим. В этом случае обычно между гравиметрическим и электрометрическим определениями будет хорошее согласование при условии, что ошибка, упоминавшаяся выше, не является существенной.

Пленки также переносились на стекло способом, описываемым на стр. 716, изучались химически, а также рентгенографически и методом электронной дифракции. Все методы дали хорошее согласование результатов. Для детального изучения вопроса см. работу [13].

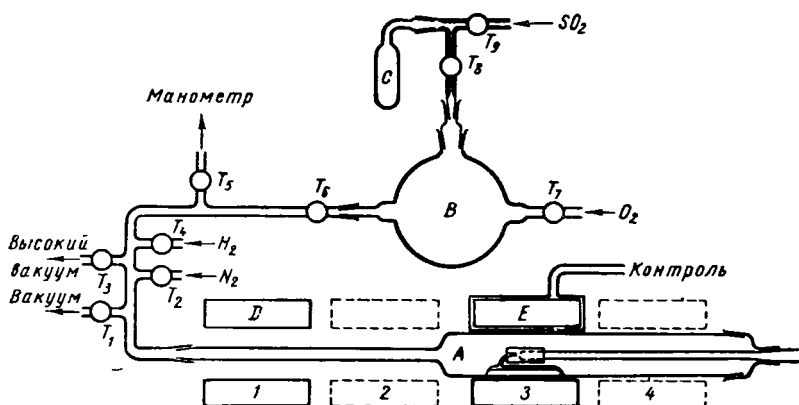
**Установки для изучения окисления в газовых смесях.** В случаях, когда испытание должно производиться в смеси газов, необходимо использовать смесительную камеру. На фиг. 130 показана установка, примененная Миллом (стр. 713) для исследования окисления меди в кислороде, содержащем небольшие количества двуокиси серы. На этой схеме не показаны установки для очистки кислорода, водорода и азота. Удобно иметь две печи, каждая из которых может передвигаться по рельсу и приводится в положение 3 (т. е. находится на той части трубки, в которой имеется образец). Печь *D* рассчитывается так, чтобы обеспечить температуру около  $400^\circ$ , и используется при предварительном восстановлении невидимой пленки в водороде, а печь *E*



Фиг. 129. Установка для электрометрического восстановления (Дэвис, Эванс и Агар).

используется при окислении и обеспечивает необходимую температуру эксперимента ( $88-172^{\circ}\text{C}$ ).

Приготовление газовой смеси с известной концентрацией двуокиси серы заключается в следующем. Резервуар *B* и меньший мерный сосуд *C* откачиваются до давления ниже  $10^{-3}$  мм ртутного столба. Краны  $T_6$  и  $T_8$  закрываются, двуокись серы из сифона поступает в *C* через  $T_9$ . Ртутный предохранительный клапан в линии двуокиси серы показывает, когда *C* наполняется до атмосферного давления. Затем  $T_9$  закрывается,  $T_8$  открывается и через некоторое время закрывается снова. Таким образом, двуокись серы распределяется пропорционально между *B* и *C* (*C* много меньше *B* и поэтому количеством газа, оставшимся в *C*, можно пренебречь). Затем через  $T_7$  вводится



Фиг. 130. Камера для смешения газов и для окисления (Миллс и Эванс).

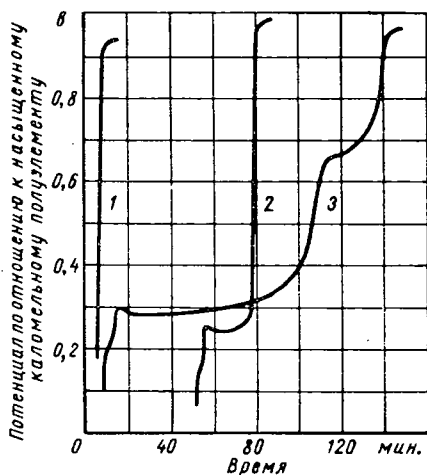
кислород до тех пор, пока давление в резервуаре не достигнет атмосферного. Если требуется двукратная или тройная концентрация двуокиси серы, то процесс должен быть повторен. Другие концентрации могут быть легко получены, если *C* заменить измерительным сосудом большего или меньшего объема. Объемы различных сосудов калибровались водой. После того, как образцы помещались в окислительную камеру, воздух откачивался возможно быстрее и было установлено, что вакуум должен быть не выше  $5-10^{-5}$  мм.

Вначале печь *D* находилась в положении 1 и *E* — в положении 2. Кран  $T_3$  был закрыт, и вводился водород до давления 50 см рт. ст. Затем печь *E* смещалась в положение 4, а *D* в положение 3, и образец подвергался воздействию водорода при  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 15 мин. Затем камера откачивалась через  $T_3$ , печь *D* перемещалась в положение 1 и выключалась. После 5-минутной откачки  $T_3$  закрывался и через  $T_2$  вводился азот до давления 50 см рт. ст. с тем, чтобы вытеснить остатки водорода.  $T_2$  закрывался и создавался вакуум через  $T_3$ . Когда температура, снижаясь, не доходила на  $20^{\circ}$  до желаемой температуры окисления, печь *E* перемещалась в положение 3 и в течение примерно 15 мин. держалась температура, при которой производилось окисление. Следующие 30 мин. проходили в установившихся условиях, затем смесь газов быстро выводилась из резервуара до тех пор, пока ртутный манометр не указывал желаемое давление. Период окисления измерялся специальными часами, которые начинали работать, когда открывался кран  $T_6$ . После окончания этого периода *E* перемещалась в положение 2 и газ из окислительной камеры удалялся через  $T_3$ . Образец охлаждался до  $50^{\circ}\text{C}$  в вакууме, затем камера для ускорения охлаждения до комнатной температуры наполнялась азотом. После этого толщина пленки определялась электрометрически в буферном растворе, содержащем эквимольные количества  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{pH} = 6,9$ ) со следами ( $10^{-4}$  м/л) хлористого калия, который необ-

ходим для работы хлорсеребряного электрода. В некоторых случаях применялись другие электроды сравнения. Их потенциалы всегда измерялись по отношению к каломельному электроду с насыщенным раствором хлористого калия. Несколько кривых, полученных в отсутствие двуокиси серы, приведены на фиг. 131. Детальное описание установки дано в статье Миллса и Эванса [14].

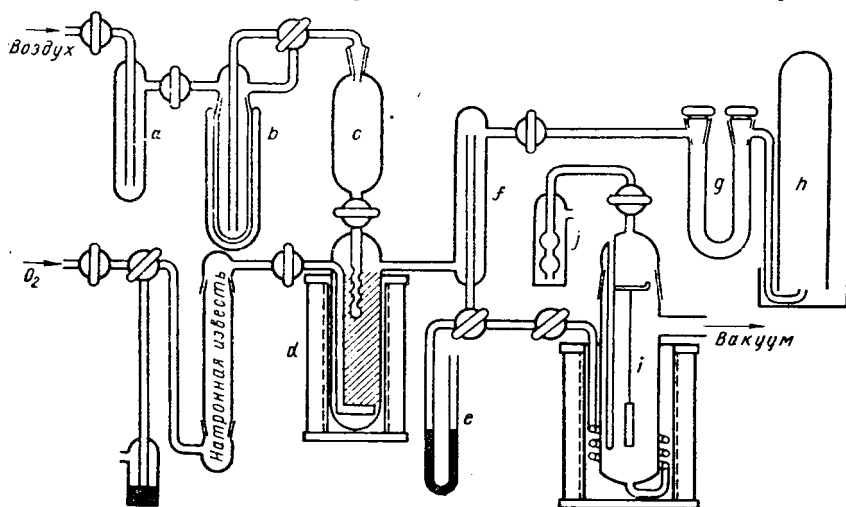
#### Методы осушения и увлажнения газов.

На фиг. 128 и 130 показана обычно применяемая схема для очистки и сушки газов. Харт в Кембридже при исследовании алюминия, Дэвис при исследовании железа и Миллс—меди осушали кислород, пропуская его через силикагель, натронную известь, две трубки с перхлоратом магния и ловушку для влаги. Пройдя через термостатированный при  $20 \pm 0,5^\circ$  сосуд с образцом, в котором производилось окисление, кислород проходил через ловушку, частично наполненную силиконовым маслом. Скорость протекания во время опыта поддерживалась 1 л в час. При окислении во влажной атмосфере использовался аппарат, показанный на фиг. 132. Кислород пропусклся через увлажнитель *d* со стеклянной ватой, через которую навстречу кислороду стекала дважды дистиллированная вода, предварительно дегазированная попеременным кипячением и замораживанием



Фиг. 131. Кривые электрометрического восстановления меди:

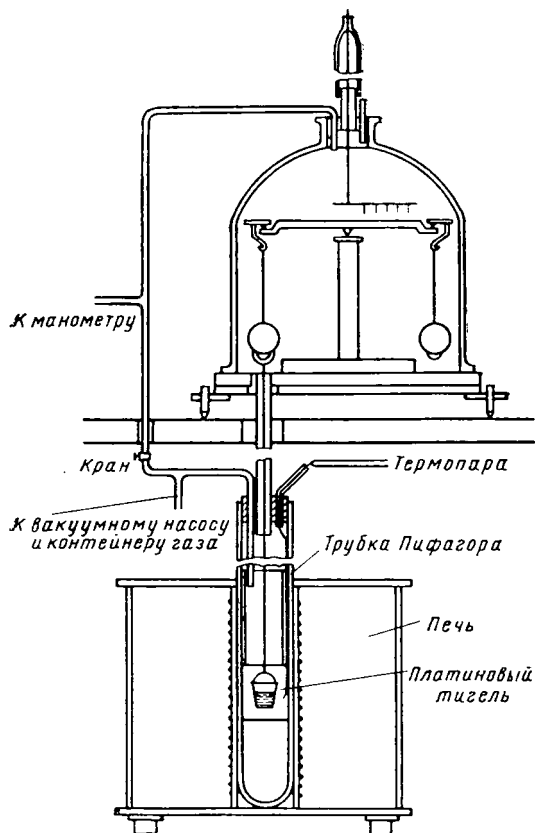
1 — поверхность меди без пленки (свежевосстановленная в водороде); 2 — пленка в основном состоит из  $\text{SiO}_2$ ; 3 — пленка состоит из  $\text{SiO}$  и  $\text{CuO}$  (Миллс и Эванс).



Фиг. 132. Аппарат для окисления во влажном кислороде (Харт).

в вакууме (*b*). Кислород вытеснялся из *c* с нужной скоростью воздухом, предварительно очищенным от двуокиси углерода пропусканием через 40%-ный раствор едкого натрия (*a*). Желаемая влажность газа, проходящего от *d* через *f* в термостатированную камеру *i* для окисления, температура в которой контролировалась, достигалась изменением температуры и скорости протекания. Влажность определялась измерением количества водяных паров, содержащихся в определенном объеме газа [15].

Известны и другие способы получения газа определенной влажности, но метод, разработанный Верноном и Уитби, вероятно применим для большинства случаев. Он состоит в смешении осушенного и насыщенного влагой воздуха в любой пропорции. Насыщение воздуха влагой достигается введением пара в струю воздуха и конденсацией избытка влаги. Весь процесс проводится при постоянной температуре. Авторы отмечают, что пропускание воздуха для насыщения его влагой через вертикальный столб воды, не достигает цели [16].



Фиг. 133. Аппарат для взвешивания во время окисления (Уайт, Тэйлкот).

и помещенные под колпак, содержащий такую же смесь газов, как и в печи.

Различные аппараты описаны во многих статьях [17], изучение которых представляет большой интерес для исследователей, желающих определять вес образцов при окислении.

Кольцеобразная печь, в которой можно одновременно изучать окисление 39 образцов, описана в нескольких статьях [18].

**Получение непрерывной кривой определением абсорбции газа.** За процессом окисления образца при его нагревании можно наблюдать, определяя падение давления в замкнутом сосуде, содержащем ограниченное количество кислорода. Этот метод более чувствителен при низком давлении, когда небольшое окисление вызывает заметное изменение давления. Такой метод применялся в нескольких весьма точных исследованиях [19].

В ранее предложенных схемах окисление происходило не при постоянном давлении, в более поздних схемах абсорбированный объем газа измерялся при помощи микробюретки приблизительно при одинаковом давлении (фиг. 134). Постоянство давления достигается при помощи дифференциаль-

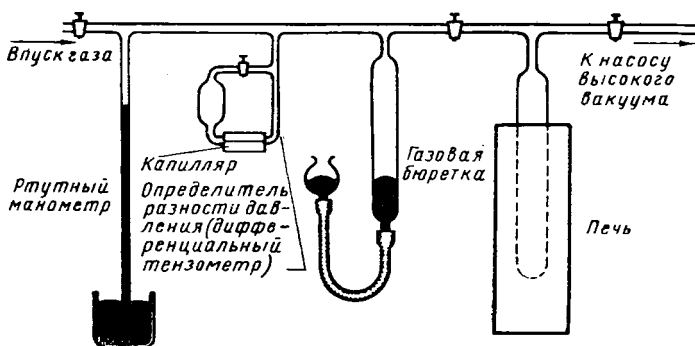
**Аппарат для непрерывного определения увеличения веса.** Чтобы построить для одного образца непрерывную кривую зависимости увеличения веса от времени, применяется весьма различная аппаратура. В работе Гульбрансена было показано, как увеличивался вес железа, не имеющего пленки, за минуту, вследствие взаимодействия его с кислородом при обычной температуре. Работа эта стала классической. Его весы применялись также для изучения процессов при высокой температуре, например при исследовании алюминия Смеллером. Нужно упомянуть прекрасный прибор Шевенара, который был применен Бенардом при изучении ранних стадий окисления нагретого железа. Для обычных целей может быть пригодна установка Уайта, показанная на фиг. 133. Эта установка была сконструирована для исследования не окисления, а диссоциации окиси железа на магнитную окись и кислород. Тэйлкот применил ее для исследования окисления меди. Уайт применял чувствительные весы, соответствующим образом приспособленные



ного тензометра с капилляром, наполненным диэтилфталатом. Когда уровень жидкости находится на нуле, давление в камере нормально. Незначительное смещение уровня указывает на поглощение газа [20].

**Снятие окисных пленок.** При исследовании процессов окисления существует метод, заключающийся в снятии пленок и определении в них содержания металла. Когда пленки образуются на сплавах, при помощи этого метода можно определить, какая из составляющих сплава содержится относительно в большем количестве и какая — в меньшем. С помощью электронной дифракции также можно ответить на данный вопрос, но если пленки толстые, этим методом нельзя определить состав внутренних слоев.

Вернон, Уормвелл и Нэрс нашли, что в пленке, образовавшейся на шлифованной или полированной нержавеющей стали 18/8, отношение содержания  $\text{Cr/Fe}$  было больше, чем в сплаве. Они предположили, что при полировке происходит концентрирование хрома в наружных частях поверхности. Если в применявшейся полировочной пасте содержалась окись хрома,



Фиг. 134. Аппарат с манометром для определения скорости окисления при постоянном давлении (Энгелл, Хауфе, Илшнер).

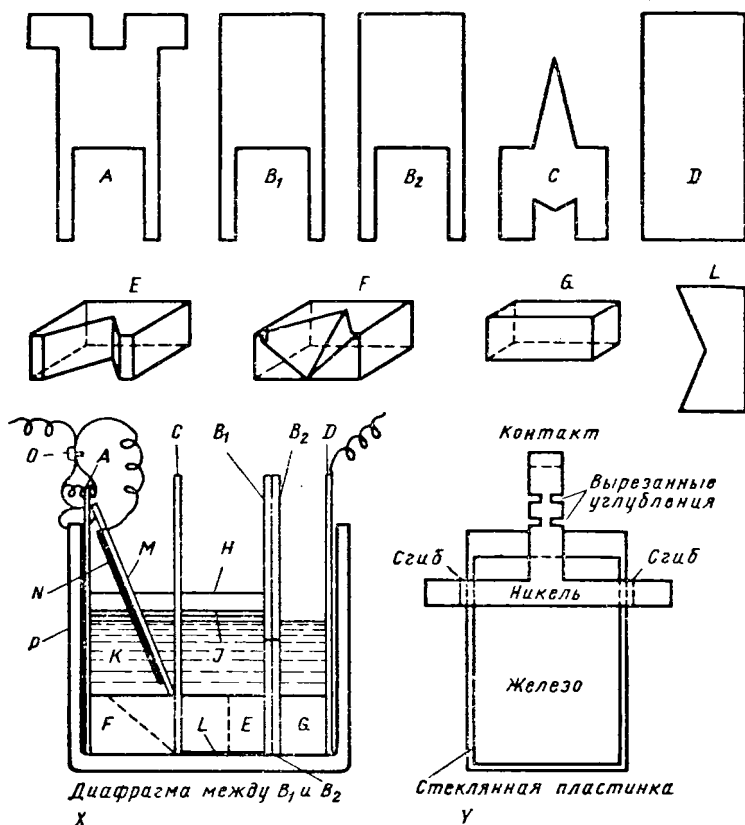
понятно, происходило обогащение хромом поверхностных слоев, однако обогащение хромом наблюдалось и тогда, когда полировка производилась окисью алюминия (в изолированной пленке был найден алюминий); никеля были обнаружены только следы. Метод изоляции пленки применялся этими авторами сначала для нелегированного железа, он заключался в погружении образца с пленкой в раствор йода в метиловом спирте при полном исключении воздуха и воды. На пленке, снятой с железа, можно было видеть следы шлифовки, которая производилась при подготовке образца. В отраженном свете пленка обладала металлическим блеском, в проходящем свете она была прозрачной [21].

Большое расхождение результатов, полученных разными исследователями при изучении пленки, снятой с нержавеющей стали, возможно, частично вызваны различными способами окисления и частично разными методами снятия пленки. В некоторых опытах было найдено большое количество кремния. Нужно принять во внимание, что если отдельные включения кремния или силиката находятся вблизи поверхности металла и удаляются вместе с пленкой, то содержание кремния в пленке, определяемое аналитически, может оказаться высоким, даже если в веществе самой пленки кремния не было. По этому вопросу опубликован ряд работ [22].

**Метод переноса пленки.** Нужно упомянуть метод переноса пленки с металла, нагретого до появления окраски, на прозрачную подложку из стекла или пластического материала, разработанный в Кембридже. Химический анализ таких пленок, как вспомогательный метод, применялся Дэвисом. Перенос пленки часто применялся при изучении напряжений

и цвета пленок, особенно представляли интерес тенденция двойных пленок сворачиваться из-за различия в напряжениях и изменение цвета в связи с различными методами наблюдения (стр. 30). Ванна, в которой производился перенос пленки, изображена на фиг. 135.

Образец укрепляется на подложке из стекла или пластика, поверхность пленки обращена к подложке. На противоположной стороне види-



Фиг. 135. Аппарат для переноса окисной пленки с металла, окисленного при нагревании до появления цветов побежалости на стекло или пластик:

*N* — железный образец  $38 \times 25 \times 0,14$  мм; *P* — стеклянный стакан (высота 5,0 см, ширина 3,3 см, глубина 5,0 мм) (внутри); *A*, *B*<sub>1</sub>, *B*<sub>2</sub>, *C* — куски полиэтилена толщиной 0,6 мм; *J* — бумага, пропитанная парафином; *H* — парафин; *D* — цинковый катод; между *B*<sub>1</sub> и *B*<sub>2</sub> — диафрагма из толстой фильтровальной бумаги; *L* — куски цинка для вытеснения железа из его закисной соли, образовавшейся на аноде (Эванс, Томлинсон).

мая пленка должна быть удалена. Если пленку предполагают исследовать на подложке, то образец может быть укреплен на ней каким-либо органическим веществом, не действующим на пленку (например, эпоксидной смолой). Если же пленка должна быть исследована рентгеновскими лучами, то для временного укрепления ее на подложке можно применять вазелин, который затем растворяется в бензине. После удаления вазелина кусочки пленки всплывают.

Подложка *M* с прикрепленным к ней образцом *N* помещается в наклонном положении в раствор, содержащий 100 г/л сернистого цинка и 50 г/л хлористого натрия. Сосуд разделен на три части пропарафиненной бумагой *J*. Эта бумага готовится погружением толстой фильтровальной бумаги в расплавленный парафин. При помощи расплавленного воска *H* поверхность жидкости изолируется. Через узкую щель, оставленную между кусками полиэтилена *A* и стеклянным сосудом, жидкость при прохождении тока может

выходить наружу. Скорость вытекания жидкости будет больше, чем скорость, с которой кислород сможет проникать внутрь. Жидкость выдавливается водородом, выделяющимся в среднем отделении сосуда при действии раствора на цинк *L*. На поверхности цинка имеется железо, которое осадилось из раствора. Закисная соль железа образуется на аноде. Через ячейку с последовательно включенным реостатом пропускают от аккумуляторов ток в 0,1—0,12 *a*. Геометрия ванны такова, что анодная плотность тока сперва больше всего на нижней части образца и поэтому металл сначала растворяется на этом участке, а затем начинает растворяться и на участках, расположенных выше. Растворение продолжается, пока на желаемой поверхности пленка на подложке не освободится. Тяжелые соли закисного железа опускаются с анода, и железо из раствора вытесняется цинком.

Плотность тока не должна быть настолько высокой, чтобы вызвать пассивацию, но и не слишком низкой, так как в этом случае будет происходить разрушение пленки вследствие восстановления, которое будет иметь место на участках соприкосновения железа, пленки и раствора. Интервал плотности тока довольно велик. Если условия выбраны неправильно, то сразу прекращается растворение пленки или же она разрушается. Когда условия подобраны правильно, перенос пленки осуществляется без особых трудностей. Геометрия ванны и ее устройство зависят от процесса. Для никеля растворение вследствие восстановления не происходит и удалять пленку с образца можно при большем разнообразии условий. Нужно обратить внимание на следующие мелочи. Если, например, для прикрепления на непродолжительное время применяется вазелин, то при повышении температуры образец при снятии пленки может отстать от подложки (особенно, если повышение температуры произойдет во время прохождения тока). Чтобы предупредить такое отставание пленки, нужно применять гибкий проволочный контакт (фиг. 135, *X*) или же в тонком никелевом листе, подводящем ток к образцу, прорезать щели, чтобы сделать его менее жестким (фиг. 135, *Y*) [23].

**Измерение толщины пленок по цветам побежалости.** Толщины пленок, вызывающих на металле цвета побежалости, могут быть определены по цвету, который зависит от среднего расстояния между внешней и внутренней поверхностью пленки.

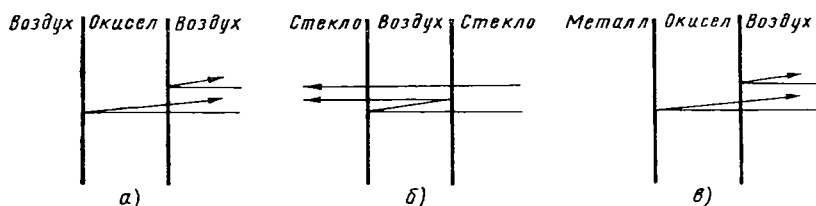
Сравнивая окраску металла, получившуюся за разное время под действием кислорода или воздуха со стандартными образцами, можно получить кривую зависимости толщины от времени.

Такого рода исследование впервые было выполнено Тамманом. Он определял приблизительную толщину пленок, сравнивая в отраженном свете окраску поверхности металла, имеющего пленку, и слоя воздуха между стеклами, рассматривая его в проходящем свете. Толщины слоя воздуха, вызывающие разные окраски, имеются в таблице, составленной Роллетом. Толщина пленки на металле вычислялась делением толщины слоя воздуха, имеющего такую же окраску, как пленка на металле, на коэффициент преломления *n* окисла (или другого вещества пленки).

Почему воздушную пленку нужно рассматривать в проходящем свете, показано на фиг. 136. Если рассматривать воздушную пленку в отраженном свете (фиг. 136, *a*), то один луч отражается от поверхности значительно менее плотной, чем другой луч. Это обстоятельство может вызвать разницу фаз  $\pi$  между обоими лучами. В проходящем свете (фиг. 136, *b*) этой разницы в фазах не будет. Если окисная пленка находится на металле (фиг. 136, *в*), то, предполагая, что отражение от наружной и внутренней поверхности окисной пленки не вызовет смещения фаз, возможно сравнивать цвета воздушного зазора и пленки на металле. Например, если толщина пленки такова, что зеленые лучи, отраженные от наружной и внутренней поверхности пленки, оказываются в противоположной фазе, то отраженный свет, лишенный зеленого луча, будет иметь красноватый цвет, так как красный

цвет является дополнительным к зеленому. В случае воздушного зазора это произойдет при толщине пленки  $\frac{\lambda_G}{4}$ ,  $\frac{3\lambda_G}{4}$ ,  $\frac{5\lambda_G}{4}$ ,  $\frac{7\lambda_G}{4}$ , где  $\lambda_G$  — длина волны зеленого цвета на воздухе. Длина волны в веществе пленки равна  $\frac{1}{n}$  от длины на воздухе, поэтому красный свет 1, 2, 3, 4-го порядка получится при толщинах пленки, равных  $\frac{1\lambda_G}{4n}$ ,  $\frac{3\lambda_G}{4n}$ ,  $\frac{5\lambda_G}{4n}$ ,  $\frac{7\lambda_G}{4n}$ .

Определить точно толщину пленки по изменению цвета нелегко. Одной из причин является то, что  $n$  изменяется с длиной волны, и также то, что цвет определяется не только длиной волны, при которой интерференция наибольшая, но зависит от интенсивности лучей с длиной волны, расположенной по обе стороны от максимума. Окраска, без сомнения, может служить основанием для определения толщины, но простое правило, предложенное



Фиг. 136. Цвета интерференции, образовавшиеся:

*а* — в воздушном слое между двумя стеклянными пластинками, рассматриваемыми в отраженном свете; *б* — то же, что и *а*, но рассматриваемыми в проходящем свете; *в* — окисная пленка на металле, рассматриваемая в отраженном свете.

Тамманом, неприменимо. Баннистер (стр. 709), изучая толщину пленок иодистого серебра на серебре, получил отличные совпадения результатов при измерении различными методами — микровесовым, электрометрическим и нефелометрическим, но определение толщины пленки по цвету по правилу Тамманна дало плохое совпадение. Он откалибровывал шкалу окрасок по результатам других методов и, таким образом, смог, наблюдая за изменением цвета серебра, погруженного в раствор йода, определять закон роста пленки, который, как оказалось, может быть выражен уравнением простой параболы.

Можно точно измерить толщину пленок, изучая отражение света от образца с пленкой при помощи спектрометра и определяя длину волны, дающую наибольшую интерференцию. Такие измерения были ранее выполнены Констеблем, однако они представляют больший интерес при изучении катализа, чем скорости окисления. Он изучал поверхность, дающую очень широкие интерференционные полосы и поэтому нельзя было достаточно точно следить за законом роста. Эта работа заслуживает изучения [24].

Аналогичный принцип был использован Чарлсби и Поллингом при точном определении толщины пленки на анодированном тантале (стр. 231). На танталовом аноде образуется несколько порядков ярких окрасок. При помощи спектрометра можно проследить за образованием восьми порядков интерференционных полос. Толщина пленки пропорциональна э. д. с., примененной при анодировании. Было найдено, что э. д. с., необходимые для образования интерференционных полос при какой-либо длине волны, отличаются друг от друга на постоянную величину. Следовательно, толщина пленки, при которой происходит  $(n + 1)$ -я интерференция луча с длиной волны  $\lambda$ , превышает таковую, чтобы получить  $n$ -ую интерференцию на величину, не зависящую от  $n$ . Это оказалось правильным для всех значений  $\lambda$ , которые изучались. Таким образом, измеряя толщину пленки и не зная заранее специфического изменения фазы, которая, как оказалось, сама изменяется с  $\lambda$ , определили точно зависимость между толщиной и э. д. с. (16,0 Å на вольт), о чем упоминалось в главе VII [25].

**Причины чередования цветов побежалости.** На фиг. 137 показано, почему «характер» цвета различных «порядков» неодинаков и почему последовательность цветов не повторяется точно. Интерференция наблюдается, когда лучи света, отраженные от двух поверхностей, различаются на нечетное число полуволн. Если бы можно было пренебречь специфическим изменением фазы, то интерференция происходила бы, когда толщина пленки различалась на нечетное число четверти длины волны. Рассмотрим рост пленки, находящейся на поверхности металла, освещенного белым светом. Пока пленка очень тонка, интерференционные полосы будут в области ультра-

$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$	
Невидимые	Красные	Желтые	Зеленые	Синие-фиолетовые	Невидимые		
					1		A
				1		2	B
			1			2	C
		1				2	D
1					2	3	E
				2	3	4	F
			2		3	4	G
		2			3	4	H
	2			3	4	5	I
Инфракрасные	Видимая область				Ультрафиолетовые		

Фиг. 137. Образование интерференционных окрасок:

A — очень тонкие пленки вызывают интерференцию в области ультрафиолетовых лучей; B, C и D — интерференция переместилась в область видимой части спектра. Образовалась окраска первого порядка. Окраска пропадает, прежде чем начинают появляться цвета второго порядка, пленка имеет серебристый цвет (E); F, G, H — второй порядок интерференционной окраски, за которым непосредственно появляется третий порядок окраски. Во втором порядке появляется зеленое окрашивание, в конце первого порядка — зеленой окраски нет.

фиолетовых лучей и окраски не будет (ряд A). При достижении некоторой толщины голубые лучи, отраженные от обеих поверхностей, будут гаситься и пленка будет казаться желтой (ряд B). При большей толщине пленки будут интерферировать более длинные зеленые лучи и пленка станет красноватой (ряд C). Дальнейшее утолщение пленки приведет к интерференции желтых лучей, и пленка станет синей (ряд D). При дальнейшем росте пленки будут интерферировать лучи невидимой области света и, прежде чем появится окраска второго порядка, некоторое время пленка будет серебристой (ряд E). Затем начинают появляться цвета побежалости второго порядка: желтый, 2-го порядка (ряд F), красный, 2-го порядка (ряд G) и синий, 2-го порядка (ряд H). Появление окраски 3-го порядка следует за окраской 2-го порядка быстрее, чем окраска 2-го порядка за первым. Зеленая окраска наблюдается в конце второго порядка (ряд I) и не наблюдается в первом порядке. Это отступление от последовательности окраски, указанной для первого порядка, в котором отсутствует зеленый, показывает, что толщина пленки неодинакова.

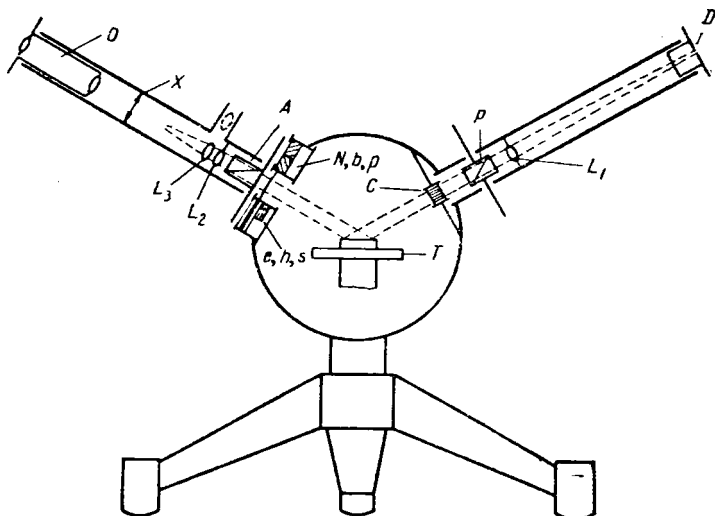
Причина различной ширины полос проста. Если интерференция происходит при толщине  $y$ , равной  $\frac{\lambda}{4n}$ ,  $\frac{3\lambda}{4n}$ ,  $\frac{5\lambda}{4n}$ ,  $\frac{7\lambda}{4n}$  и т. д., то интерференцию будут вызывать лучи с длиной волны  $4ny$ ,  $\frac{4}{3}ny$ ,  $\frac{4}{5}ny$ ,  $\frac{4}{7}ny$ , т. е. при обратных значениях.

Подробное рассмотрение интерференционных окрасок не входит в задачу этой книги. Точки зрения автора и его опыты описаны в ряде статей,

в которых также объяснена небольшая яркость или отсутствие окраски первого порядка, в случаях, когда пленки очень прозрачны, а поверхность металла хорошо отражает лучи. Рассмотрена также причина, по которой окраска луча, отраженного от поверхности, покрытой пленкой, часто грубо сравнима с окраской поверхности, рассматриваемой в отраженном свете [26].

Специфическое изменение фазы с длиной волны имеет значение, но непосредственно не касается кинетики роста пленки. Эти вопросы изложены в ряде статей [27].

**Измерение толщины пленки при помощи поляризованного света.** Этот метод, ранее применявшийся преимущественно в связи с изучением пассив-



Фиг. 138. Схема прибора для изучения пленок в поляризованном свете (Винтерботтом):

$D$  — диафрагма;  $L_1, L_2, L_3$  — линзы;  $P$  — поляризатор;  $C$  — пластинка  $1/4 \alpha$ ;  $N, b, p$  и  $e, h, s$  — полутеневая система;  $A$  — анализатор;  $X$  — перекрещивающиеся нити;  $O$  — окуляр Рамсдена.

ности, основан на поведении луча поляризованного света, отраженного от поверхности покрытой пленкой. С помощью этого метода можно определить утолщение (или деструкцию) пленки. Он пригоден для изучения кинетики роста пленок, так как при его применении пленка не разрушается и можно получить непрерывную кривую зависимости толщины от времени. Недостатком метода является его трудное теоретическое обоснование, оно требует знания ряда оптических свойств поверхности в настоящее время часто неизвестных. Кроме того, чтобы перевести результаты лабораторных измерений в толщины пленок нужно выполнить длинные вычисления.

Когда луч поляризованного света отражается от металлического зеркала, обе составляющие (параллельная и перпендикулярная к месту падения) претерпевают изменение как в фазе, так и в амплитуде, причем в неодинаковой степени.

Таким образом, вследствие отражения происходит относительное изменение фазы и амплитуды. Если на поверхности есть пленка, то смещение фазы и амплитуды будет другим, оно будет зависеть как от толщины пленки, так и от коэффициента отражения материала пленки. Это позволяет составить два уравнения с двумя неизвестными и при их решении определить как толщину, так и коэффициент отражения. Если пленки равномерны и имеют толщину всего в несколько  $\text{\AA}$ , то их влияние на отраженный луч велико и ценность метода состоит в возможности измерений очень тонких пленок.

Определение обоих относительных изменений произведены на спектрометре в лаборатории Тронстада в Трондхейме. Описание этих измерений, сделанное Винтерботтомом, дано в приложении к книге Эванса [28].

Принцип действия этого прибора показан на фиг. 138. Монохроматический пучок света, плоско-поляризованный в поляризаторе *P*, отражается от поверхности изучаемого образца. В результате изменений, о которых говорилось, луч становится эллиптически поляризованным. При помощи компенсатора *C* луч при достижении анализатора *A* снова делается поляризованным плоско-параллельно. Если известны азимуты поляризатора и анализатора и ослабляющая сила компенсатора, оба относительных изменения могут быть вычислены при помощи уравнений, данных Винтерботтомом (см. выше).

Этот метод основан на исследовании Друде и применялся Фрейндлихом для определения невидимой окисной пленки, образовавшейся на зеркале из чистого железа под действием сухого воздуха. Затем он применялся Тронстадом, выполнившим серию блестящих исследований пассивности. В этих работах он определял толщину пленок, полученных пассивированием на аноде, а также уменьшение толщины вследствие последующей катодной поляризации<sup>1</sup>.

Другим результатом классической работы Тронстада в Трондхейме является определение толщины слоев, вызывающих пассивность. Основные выводы вкратце даны на стр. 221, работы опубликованы в журналах [29].

Этот метод в дальнейшем применялся Винтерботтомом, работавшим в Трондхейме, при изучении роста окисных пленок во времени и для таких же целей Виллиамсом и Хайфильдом. В различных видах он применялся в лаборатории Меля в Питсбурге, Лебернайтом и Лустманом, а также Гаазом [30].

Оптические основы метода рассмотрены Винтерботтомом, им также описаны измерения невидимых пленок, образовавшихся при комнатной температуре на железе и меди [31].

**Измерение толщины пленок при помощи радиоактивных изотопов.** В последние годы был разработан новый, весьма обещающий метод. Он заключается во введении в вещество, образующее пленку, небольшого количества радиоактивного изотопа элемента, из которого в основном состоит пленка или которого в пленке немного. Определение радиоактивности пленки при помощи счетчика покажет количество радиоактивного изотопа на единице поверхности, и если известно отношение содержания обоих изотопов данного элемента, то можно определить количество данного элемента. Если же состав пленки неизвестен, можно определить ее толщину, или если известна толщина, определить состав. Из элементов, которые нашли применение, нужно указать на хром, углерод, серу и фарфор. Этот метод с успехом применялся главным образом для исследования пленок, образовавшихся на железе при погружении в раствор хромата или другого ингибитора, на меди, погруженной в раствор полисульфидов или тиомочевины, и на алюминии, анодно окисированном в серной кислоте или другой ванне. Исследования проводились в Теддингтоне, Оттаве, Мадриде, Питсбурге и Нью-Кенсингтоне [32].

**Методы измерения, применяемые при мокрой коррозии.** В случае мокрой коррозии мерой разрушения очень часто является потеря веса образцов

<sup>1</sup> Было сделано интересное наблюдение: на металлическом зеркале, подвергавшемся много раз попеременно анодной и катодной поляризации, пленки становились после каждой анодной поляризации толще. В некоторых случаях были получены пленки такой толщины, что при подходящем освещении можно было видеть цвета побежалости. Попеременное восстановление и окисление дает слой, который более порист и активен и позволяет реагентам проникнуть через него к компактному металлу. Таким образом, слой «активного материала» после каждого цикла становится толще. Увеличение толщины пленки при попеременной анодной и катодной поляризации давно известно и применяется в большом масштабе при изготовлении аккумуляторных пластин. При этом на пластине из компактного свинца образуется толстый активный слой.

за различное время. В случае коррозии цинка в растворе хлористого калия (стр. 87), как показал Боргман, зависимость количества растворившегося металла от времени выражается прямой. Обычно достаточно проводить опыты на двух или трех параллельных образцах. Построенная кривая отражает поведение материала в целом, а не отдельных образцов. Если коррозия сосредоточена на небольшом количестве язв, нельзя ожидать хорошей воспроизводимости.

Аппаратура может быть крайне проста. Для испытаний пригодны стаканы или сосуды квадратного сечения, в которые образцы погружаются полностью или частично. Если испытания проводятся на воздухе, сосуды с образцами можно поставить в большой сосуд с водой и закрыть большим стеклянным колпаком, что предупреждает испарение раствора. Обычно для обновления воздуха под колпаком достаточно поднимать его один раз в сутки. Лучше помещать сосуды с образцами в закрытый ящик, поставленный в воду с постоянной температурой, и пропускать через него увлажненный воздух или кислород [33].

Весьма жесткими являются испытания при неполном погружении в раствор, так как в этих условиях раствор около уровня жидкости быстро пополняется кислородом. В некоторых растворах возможно интенсивное разрушение по ватерлинии. При таких испытаниях удобно зажимать образцы за сухую часть над уровнем жидкости. При этом образец не соприкасается со стеклом и щели между ними не образуется. Образцами могут служить прямоугольные пластинки или цилиндрические прутки. Во многих случаях плоские образцы помещают в узкие высокие стаканы под углом приблизительно  $70^\circ$  к поверхности и заполняют жидкостью до желаемого уровня. При таком расположении между образцом, стенками и дном сосуда могут быть щели.

При полном погружении применяются аналогичные способы, но жидкость должна покрывать образец. В некоторых лабораториях в образцах просверливают отверстия и их подвешивают на стеклянных крючках. Особенно интенсивная коррозия протекает около отверстия и образец может упасть.

По возможности все опыты должны проводиться в водяном или воздушном термостате или же в термостатированном помещении.

**Очистка образцов перед испытаниями.** Нужно обратить внимание на предварительную подготовку поверхности образцов. Для удаления окислов, первоначально покрывающих металл, часто применяется шлифовка, при которой в некоторой степени окислы вдавливаются в металл. Механическая обработка, примененная Бенгоу (см. ниже), не имеет этого недостатка. При травлении, которое часто применяется, может быть поглощение водорода, при употреблении ингибированной кислоты на поверхности образца может остаться пленка органического вещества. Обдувка песком делает образец пригодным для испытания на коррозию (стр. 89), но в нем могут остаться вдавленные песчинки.

Во всех случаях нужно обезжиривать поверхность. Предварительно очищать можно погружением в растворители. Слой жидкости, оставшейся на поверхности, необходимо удалить чистой фильтровальной бумагой. Если растворителю дать испариться, на металле останется весь растворенный в нем жир. Очистка в парах или в аппарате Сокслета всегда желательна. Разные исследователи предпочитают применение различных растворителей, и результат зависит от предварительной обработки металла. Ацетон, бензин, ксилол, четыреххлористый углерод имеют как свои недостатки, так и преимущества. Первые два легко воспламеняются, в других может быть соляная кислота и, кроме того, их тяжелые пары до некоторой степени, различной для разных людей, токсичны.

Когда образец взвешивается первый раз, на нем всегда есть невидимая окисная пленка. Желательно перед взвешиванием, для того чтобы пленка



окислов стала более стабильна, выдержать образец в течение 24 час. в эксикаторе.

**Очистка образцов после опытов.** После того как образец находился в течение желаемого времени в каком-либо агрессивном растворе, нужно удалить с него продукты коррозии, его вымыть, высушить и снова взвесить. Иногда для сушки применяется спирт (не содержащий уксусной кислоты) и ацетон. Для удаления продуктов коррозии обычно рекомендуется ингибированная кислота. Необходимо провести предварительные опыты и найти наиболее низкую концентрацию кислоты, в которой продукты коррозии удалялись бы, а металл заметно не разрушался. Обычно определяют потерю веса некорродировавшего образца, погружая его в ингибированную кислоту на время, необходимое для снятия продуктов коррозии с образца после испытания, а затем вычитают эту потерю веса из полученных результатов. При испытании железа, частично погруженного в раствор соли, рыхлая ржавчина снимается легким протиранием, но пленку, дающую цвета побежалости, образующуюся около ватерлинии, приходится удалять в кислоте. Весом этой пленки можно пренебречь, так как он невелик и не отражает коррозии, вызывающей разрушение. В этой пленке есть как кислород, так и железо, и, если эту пленку оставить, ошибка может быть меньше, чем если ее удалить.

Хадсон для удаления ржавчины, образовавшейся на стали в атмосфере, применял раствор Кларка, который получается растворением двух весовых частей трехоксида сурьмы и пяти частей хлористого олова в 100 частях концентрированной соляной кислоты. Этот раствор употребляется без подогрева при перемешивании. Для цинковых образцов он сначала удалял рыхлые продукты коррозии деревянным шпателем, а затем образцы погружались на одну минуту в холодную 10%-ную уксусную кислоту, поверхность образцов при этом протиралась.

Существуют разные мнения относительно методов удаления продуктов коррозии с других, кроме железа, металлов. Каждый экспериментатор должен выбрать для себя наилучший реагент. Для меди в одном немецком сообщении рекомендуется 5%-ная серная кислота и для алюминия 5%-ная соляная. Для цинка многие исследователи применяют уксуснокислый аммоний и горячую хромовую кислоту, однако Строуд нашел, что первая удаляет только тонкие слои, а вторая, если в продуктах коррозии есть  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$ , растворяет также металлический цинк. Он применял при перемешивании холодную хромовую кислоту, содержащую хроматы серебра и стронция, которые осаждали  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Таким образом можно удалить продукты коррозии, не разрушая металла [34].

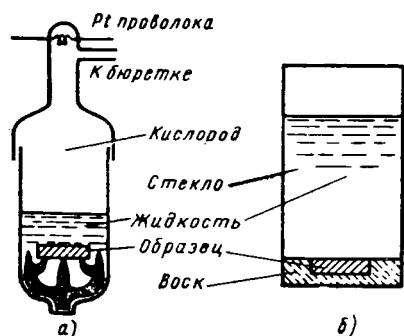
**Изоляция поверхности образцов.** В некоторых случаях нужно исследовать только часть поверхности образца, изолируя, например, обрезанные края, которые ведут себя иначе, чем остальная поверхность, и часто обратную сторону. Если образец помещается вертикально, его можно покрыть целиком, за исключением небольшой квадратной поверхности на передней стороне, плотно примкнуть к вертикальной стенке ванны квадратного сечения и укрепить зажимами выше ватерлинии. В этом случае щели, образующиеся между стенкой и образцом, не мешают измерениям.

Для изоляции поверхности образцов в Кембридже применялся полистироловый лак или фенолформальдегидный лак горячей сушки. Если лаки недостаточно непроницаемы для воды, их можно покрыть расплавленным парафином. Если выбранный лак смачивается парафином, легко устроить так, что расплавленный парафин, наносимый щеткой почти до краев лакового покрытия, будет растекаться до самых краев по всей поверхности лака, но не дальше, так как парафин не смачивает металл. Были рекомендованы и другие изолирующие средства. До сих пор применяется смесь гуттаперчи с парафином, употреблявшаяся в известной работе по покрытию [35].

Для некоторых целей нужен изолирующий материал, устойчивый к агрессивным средам или при высокой температуре. Последние исследования в Теддингтоне показали, что такими свойствами обладает политрифторхлорэтилен.

При нанесении многослойных покрытий, что часто необходимо, тефлон должен нагреваться при  $280^{\circ}\text{C}$ . Для некоторых материалов, например алюминиевых сплавов, нагрев вызывает структурные изменения, а следовательно, и изменения коррозионной стойкости. Это изолирующее покрытие должно быть изучено [36].

**Построение кривой коррозия — время определением абсорбции газа.** За процессом коррозии можно следить, измеряя количество поглощенного кислорода, выделившегося водорода или то, и другое. Такой метод позволяет построить полную кривую коррозия — время от одного образца. Прибор для таких измерений разработан, с его помощью можно быстро получить результаты и проводить длительные опыты.



Фиг. 139. Приборы для измерения скорости коррозии по количеству поглощенного кислорода:

а — прибор Бенгоу; б — модифицированный прибор Мирса.

Прибор, применявшийся Бенгоу, схематически показан на фиг. 139, а. Образец в виде диска, шлифованный или обточенный, помещается на три тонкие стеклянные ножки на определенном расстоянии от поверхности раствора, обычно хлористого калия. Пространство над жидкостью заполнено кислородом. Скорость потребления кислорода указывается газовой бюреткой. Для того чтобы кислород вследствие конвекции или диффузии

прошел через жидкость к поверхности металла, требуется заметное время, поэтому происходит небольшое отставание по времени между коррозией и показаниями газовой бюретки. При длительных опытах, продолжающихся месяцы или годы, эта ошибка незначительна. В местах соприкосновения с подставкой может быть щелевая коррозия, но едва ли это оказывает влияние на результаты измерения. Весь аппарат помещается в термостат.

Когда коррозия протекает исключительно с восстановлением кислорода, отсчеты по газовой бюретке дают точную меру коррозии. Если же выделяется некоторое количество водорода, нужно измерять отдельно коррозию, идущую за счет восстановления кислорода и выделения водорода. С этой целью в аппарате имеется платиновая проволочка, которую можно нагревать электрическим током. Через некоторое время снимается показание бюретки, нагревается проволочка, на которой происходит сгорание водорода в избытке кислорода. Новый отсчет, сделанный после выравнивания температуры, позволяет определить коррозию, идущую с выделением водорода и вычислить коррозию, идущую с восстановлением кислорода.

Боргман несколько изменил аппарат, предложенный Бенгоу, он применял воздушный термостат и для увеличения теплоемкости поместил стакан в ящик, наполненный металлической стружкой.

Исследуемый образец ограждался от воздействия радиации нагревателя термостата, которая могла вызвать конвекцию раствора и усилить доступ кислорода к поверхности образца: некоторые видоизменения в этот прибор внес Мирс. Он укреплял образец на дне сосуда при помощи воска. Поверхность образца и воска была на одном уровне. Такое положение препятствовало спаданию продуктов коррозии с образца и возникновению конвекционных токов (фиг. 139, б). Установка детально описана в ряде статей [37].

Другие методы, также основывающиеся на абсорбции кислорода, описаны Делахеем. Раствор, насыщенный воздухом, непрерывно протекает через ячейку с образцом в стакан, в котором имеется капельный ртутный электрод, при помощи которого определяется содержание кислорода в растворе. Убыль содержания кислорода в растворе является мерой коррозии [38].

При коррозии в кислотах, когда водород выделяется быстро, скорость коррозии можно определить по количеству выделившегося водорода, собирая его в бюретку. Если выделение водорода идет очень быстро, контроль температуры становится затруднительным. Кроме того, происходит обновление раствора, вследствие перемешивания выделяющимся газом. На результаты оказывает влияние геометрическая форма сосуда.

Остроумный метод измерения коррозии стали или нержавеющей стали в воде или водных растворах при повышенной температуре (например, 316° С) был предложен Блумом. Он заключается в измерении давления водорода, диффундирующего через стенки реакционного сосуда — тонкостенной трубы, наполненной раствором и заваренной с обоих концов [39].

**Испытания при относительном движении металла и жидкости.** Часто нужно провести испытание образцов при относительном движении металла и жидкости. Предполагается, что в спокойном состоянии скорость коррозии контролируется скоростью доступа некоторых веществ, например кислорода. Представляет большой интерес определить, какова будет скорость коррозии, если доступ кислорода настолько высок, что контроль осуществляется химическими или электрохимическими процессами, протекающими на поверхности металла. Если эти реакции протекают очень быстро, контролировать скорость даже при довольно быстром движении может восполнение реагирующего компонента раствора. Это наблюдалось Кингом при исследовании коррозии в смесях кислот с окислителями (стр. 306). При больших скоростях движения скорость реакции может полностью или частично контролировать в этих случаях процесс.

Различные формы мешалок, разработанные Бенгоу и его сотрудниками в Теддингтоне, пригодны для изучения коррозии при больших относительных скоростях движения металла и жидкости (см. стр. 98). В Нью-Йорке, в лаборатории Кинга, были исследованы быстро вращающиеся образцы. Твисс и Гутерплан испытывали в разных видах алюминиевые диски, вращающиеся со скоростью 12 000 об/мин. Они применяли сосуд Мортонса с ребристыми стенками, в котором жидкость поднималась и опускалась и, кроме того, находилась в сильном турбулентном движении: подвод воздуха был интенсивным [40]. Описаны также другие аппараты для испытания на коррозию в проточной воде [41].

**Химическое определение содержания металла в продуктах коррозии.** Вместо определения потери веса или абсорбции кислорода или выделения водорода для наблюдения за процессом коррозии можно определять содержание металла в продуктах коррозии. В некоторых случаях твердые продукты коррозии могут быть отфильтрованы от растворившихся солей и анализированы отдельно. Обычно такие определения делаются в конце испытаний и исследование каждого образца может дать только одну точку на кривой коррозия—время. Если продукты коррозии полностью растворимы, то иногда допустимо через интервалы отбирать соответствующие объемы раствора и определять в них содержание металла. Этим способом можно получить от одного образца полную кривую, но при этом возникает вопрос о допустимости замены отобранной жидкости свежей, что решается экспериментатором.

**Метод определения следов металла в растворе.** Для определения начала коррозии, а также если процесс идет медленно, нужны чувствительные методы для обнаружения и определения скорости коррозии. Аткинс описал применение диэтилдитиокарбамата натрия, являющегося чувствительным реактивом на медь и на некоторые другие металлы. Этим способом часто

можно определить коррозию, продолжавшуюся несколько секунд. Чувствительность можно повысить избирательной экстракцией в небольшом объеме хлороформа или четыреххлористого углерода. Этот реактив пригоден для определения действия воды на большинство тяжелых металлов, включая цинк, медь, железо, олово и свинец [42]. Описан также микрометод определения меди тиоцианатом трифенилметиларсония [43].

Для железа часто применяют  $\alpha\alpha'$ -дипиридил, некоторые авторы [44] рекомендуют для определения железа изонитрозодиметилдигидрорезорцинол — этот реактив позволяет определить железо при содержании его 0,02 мг/л. Некоторые авторы [45] предпочитают ортофенантролин, применяемый в слабокислых растворах.

Этилендиаминтетрауксусная кислота предлагается для определения алюминия, циркония и галлия. Метод, хотя и надежный, но не очень чувствительный [46].

Алюминий можно определять колориметрически при помощи аммонийной соли ауринтрикарбоксилата [47]. Описан также метод с применением феррона в буферированном растворе [48]. Описанные Сэнделом [49] чувствительные методы могут применяться в присутствии хроматов. Колориметрическое определение хрома рассмотрено Мейтсом [50].

Микроаналитические методы полезны при измерении начальной скорости коррозии, которая может весьма отличаться от конечной [51].

#### ДРУГИЕ СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ

**Определения уменьшения толщины на отдельных участках.** В случае локализованной коррозии общая коррозия представляет значительно меньший интерес, чем глубина коррозионных язв. Были разработаны простые приборы, позволяющие измерять расстояния между дном язвы и поверхностью металла. Одним из таких приборов является микрометр, снабженный тонкой иглой, присоединенный к цепи электрического тока. Когда конец иглы касается дна язвы, происходит отклонение стрелки амперметра [52].

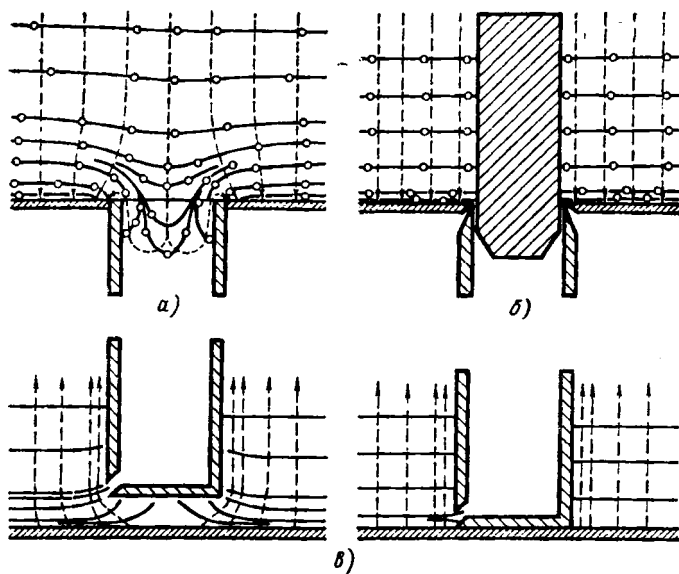
В некоторых случаях вероятность, что коррозия будет происходить на каком-то ограниченном участке, более существенна, чем знание скорости общей коррозии. Этот вопрос рассматривается в главе о статистической обработке (стр. 840).

**Распределение потенциала.** Результаты определения распределения потенциала в растворе, полученные Агаром при помощи перемещающегося электрода, описаны при обсуждении результатов измерения коррозионных токов на стр. 782. Измерения падения потенциала в прикатодной или прианодной зонах у железного образца, частично погруженного в раствор соли, неоднократно производились раньше. Эти измерения проводились при помощи трубочки, слегка прижатой к определенному участку поверхности. Результаты показывают, что разность потенциалов между анодом и катодом гораздо больше в разбавленных растворах, чем в концентрированных. Эти опыты представляют не только исторический интерес [53].

При таком способе измерения, если трубочка прижата к поверхности металла, возникает ошибка от того, что она экранирует часть поверхности, если же трубочка не касается поверхности, то в измеряемую величину включается омическое падение напряжения  $IR$ . Кроме того, трубочка затрудняет диффузию, а если в растворе имеется ингибитор, это может вызвать коррозию в том участке, в котором ее могло бы не быть.

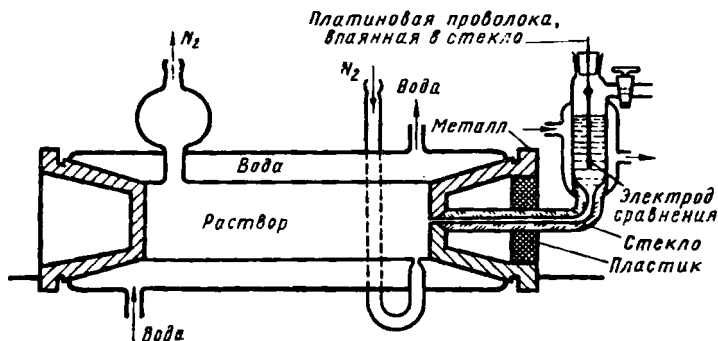
Для таких измерений можно рекомендовать трубочку формы, предложенной Пионтелли (фиг. 140). Способ укрепления трубочки в отверстии требует внимания. Нужно также отметить, что после просверливания отверстия электрод нужно отжечь, что может вызвать изменение размера зерна металла вокруг отверстия. Введение в отверстие трубочки вызывает, если

отверстие остается открытым (фиг. 140, а), искривление силовых линий (пунктирные линии) и эквипотенциальных линий. Искривления линий не происходит, если отверстие почти закрыто (фиг. 140, б). Если трубочки с плоским концом и боковым отверстием не находятся в контакте с металлом,



Фиг. 140. Различные формы капилляров для измерения потенциалов (Пионтелли).

линии искривляются, если же трубочка соприкасается с металлом (фиг. 140, в), линии выпрямляются. Первый из этих двух способов с успехом применялся в лаборатории Пионтелли при снятии кривых анодной и катодной поляри-



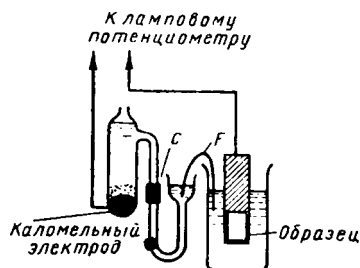
Фиг. 141. Ячейка для снятия поляризационных кривых (Пионтелли).

зации в растворе соли металла; прибор показан на фиг. 141. Некоторые из кривых поляризации Пионтелли даны на фиг. 178 (стр. 817) [54].

**Кривые потенциал — время.** Значение общего потенциала, при котором анодная и катодная реакции идут с одинаковой скоростью, представляет большой интерес, а направление его изменения со временем указывает на развитие или замедление коррозии. В первом случае потенциал будет со временем уменьшаться, во втором — увеличиваться. Это происходит вследствие того, что образец, у которого в окисной пленке небольшие

поражения, будет иметь более положительный потенциал, чем образец, у которого пленки в худшем состоянии (см. стр. 811) <sup>1</sup>.

Часто в опыте, в котором скорость коррозии измеряется непрерывно, определяется также общий потенциал (фиг. 142). Сосуд, в котором протекает коррозия, соединяется жидкостным мостиком (полоской фильтровальной бумаги или перевернутой U-образной трубкой, наполненной раствором соли с агар-агаром) с промежуточным сосудом с раствором, который уменьшает диффузионный потенциал на границе соприкосновения двух растворов (обычно концентрированный раствор хлористого калия). Этот сосуд соединяется с каломельным электродом или хлорсеребряным электродом. Время от времени при помощи потенциометра измеряют потенциал. В настоящее время при таких измерениях предпочитают пользоваться ламповым потенциометром.



Фиг. 142. Прибор для измерения потенциалов во время испытания на коррозию:

F — фильтровальная бумага.

Если диффузионный потенциал не полностью элиминируется, ошибка, постоянная по времени, не имеет значения.

Большее влияние может оказать перетекание или диффузия хлорида из каломельного полуэлемента в раствор, в котором находится образец, если он не содержит хлоридов. Можно увеличить число промежуточных сосудов и применять в качестве электрода сравнения серебряный (или ртутный) электроды с разбавленным раствором хлористого (или сернокислого) калия, насыщенного соответствующей солью серебра или ртути.

В ранних работах Каллендар отмечал целесообразность построения кривой потенциал—время. Год спустя, Мэй, изучая латунь, легированную алюминием, измерял потенциал и показал, что в одинаковых условиях, при механическом повреждении пленки на латуни, содержащей алюминий, она самозалечивается, а на обычной латуни — нет. Позднее Баннистер получил кривые время—потенциал для железа, стали и других сплавов типа нержавеющей стали и нашел, что эти измерения дают некоторые указания на защитный характер пленки [56].

С тех пор опубликовано много кривых потенциал—время. Во многих случаях обнаружено возрастание потенциала в присутствии кислорода и уменьшение в его отсутствие. Потенциал алюминия в растворе соли сильно изменяется в зависимости от присутствия или отсутствия кислорода. То же самое наблюдается для нержавеющей стали в разбавленных растворах кислот и солей и обычного железа — в щелочных растворах [57].

Интересно измерить потенциал небольшого смоченного участка, окруженного сухой поверхностью. Обнаруживаются колебания во времени, которые не наблюдаются на большой погруженной в раствор поверхности, так как на ней понижение потенциала на одном участке будет уравниваться повышением на другом. Хор для таких измерений применял полоски фильтровальной бумаги, шириной в 5 мм, один конец которой погружался в ста-

<sup>1</sup> Потенциал, при котором местные анодные и катодные токи уравниваются в отсутствие приложенного извне тока, указывает не на скорость коррозии, а на направление ее развития. Коррозионная стойкость металла лучше характеризуется потенциалом, который имеет металл при анодном растворении. Метод, основанный на этом принципе, был разработан при сравнении материалов с точки зрения их пригодности в ветеринарной хирургии. Было найдено, что если измерить э. д. с. элемента

испытуемый металл (анод) | сыворотка | каломельный электрод (катод) и вычесть из него падение напряжения внутри ячейки, то получается величина, не зависящая от силы протекающего тока и хорошо совпадающая с потерей веса, наблюдающейся при коррозии. Электрохимическое объяснение этого явления довольно сложно. Этот метод может быть применен и для других целей [55].

кан с раствором соли, а другой конец с неровными оборванными краями укреплялся горизонтально. Образец металла, перпендикулярный к бумаге, слегка соприкасался с одним из участков оборванного края бумаги. Разность потенциалов ячейки:

каломельный электрод	раствор соли	фильтровальная бумага	выбранная точка на металлической пластине
-------------------------	-----------------	--------------------------	--

измерялась при помощи потенциометра и изучалось ее изменение со временем. Форма полученной кривой зависела от материала, раствора и состояния поверхности. У чистого железа и мягкой стали в контакте с 0,1 М фосфатом натрия кривая поднималась вверх, а в контакте с 0,1 М сернокислым или хлористым калием — смещалась вниз. Нержавеющая сталь (13% хрома) с хорошо подготовленной поверхностью давала в 0,1 н хлористом калии восходящую кривую; если же поверхность была шероховатой, кривая шла вниз. Большинство кривых было плавными, и через 1—2 мин. потенциал становился почти постоянным.

Однако железо, предварительно находившееся 18 час. в 0,2 М растворе хромата калия, затем вымытое, высушенное и испытанное в контакте с бумагой, смоченной 0,1 М раствором сернокислого калия, дало кривую потенциал—время с очень сильными колебаниями. Кривые, полученные для пяти точек образца, были различны. То обстоятельство, что колебания потенциала происходили у пяти точек в разное время, указывает на причину, по которой кривая потенциал—время, полученная с относительно большой поверхности образца, погруженного обычным образом в раствор, не имеет таких сильных колебаний. Результаты Хора выявляют динамический характер развития пленки с периодами зарастания, сменяющимися разрывами. Применение этого метода может быть расширено для изучения механизма коррозии [58].

**Кривые потенциал — ток.** В описанных выше опытах изучалось изменение потенциала со временем. Измерения с приложенным извне током позволяют получить общеизвестные поляризационные кривые; некоторые из них обсуждались в связи с анодной пассивностью в главе VII.

Существуют два вида измерений — потенциостатическое и гальваностатическое. В первом случае потенциал при помощи соответствующей электрической схемы поддерживается постоянным и при выбранном значении, определяется установившаяся плотность тока. Затем приложенный потенциал изменяется и снова определяется плотность тока. После того как получено достаточное количество значений, может быть построена кривая зависимости тока от потенциала. В гальваностатическом методе пропускается постоянный ток и определяется установившийся потенциал. Затем, изменяя силу тока, определяют новое значение потенциала и т. д. Кривые  $i$ — $V$ , полученные обоими методами в благоприятных условиях, идентичны. Простая схема для потенциостатических измерений дана на фиг. 56 (стр. 216).

Для гальваностатического метода нужна батарея с большой э. д. с. и большое сопротивление, которое включается последовательно. Ток, идущий через ячейку, будет постоянным, независимым от процессов, протекающих в ней. В обоих случаях часто применяют более сложные схемы.

Для нержавеющих сталей очень важно знать потенциал, положительнее которого они пассивны, так как эта величина определяет условия, в которых сталь устойчива. Известно, что если потенциал слишком положителен, защитная пленка растворяется в виде хромата, если же потенциал слишком отрицателен, происходит растворение вследствие восстановления.

В обоих случаях будет происходить коррозия. Так как введение разных компонентов в сплав влияет на пределы потенциала, в котором сталь устойчива, различным образом, необходимо выяснить, почему значение потенциала, которое, вероятно, определяется действующим реагентом (рассматривая как окислительно-восстановительную систему), у некоторых образцов

изменяется за пределы, благоприятные пассивности. Для изучения этого вопроса принципиально пригоден метод Оливье (стр. 216).

Эделеану удачно применил для изучения этого явления потенциостат [59].

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРАКТИЧЕСКИХ КОРРОЗИОННЫХ ПРОБЛЕМ

**Полевые испытания.** Единственно надежным методом, который позволяет указать продолжительность службы металла или период, который нужен до возобновления покраски, является испытание образцов в условиях, в которых материал будет находиться в работе. Если материал будет находиться в атмосфере, то образцы должны быть укреплены на специальных рамах и помещены на крышу или в поле. Если материал будет погружен в море, нужно прикрепить образцы к пловучему стенду, если же материал будет применяться для изготовления новой емкости в каком-либо химическом производстве, образцы нужно погрузить в существующую емкость, заполненную жидкостью при рабочей температуре. Многие авторы объединяют все такие испытания общим названием — полевые испытания. Несмотря на их различие, у них одинаковая, наиболее часто встречающаяся трудность — это продолжительность испытаний, позволяющая иногда сделать только предварительное заключение.

В этой книге описано много полевых опытов, одним из которых является описание обширных испытаний на атмосферную коррозию цветных металлов, проведенных Хадсоном (стр. 471). Он применял несколько критериев определения степени разрушения вследствие коррозии, а именно: увеличение веса, если продукты коррозии хорошо держатся на металле; потерю веса, если продукты коррозии удалялись; уменьшение прочности и уменьшение электропроводности. Другим примером служат многочисленные испытания стальных образцов с лакокрасочными или металлическими покрытиями (стр. 528, 598). Некоторые общие замечания относительно полевых испытаний могут быть сделаны с этой точки зрения.

При испытаниях в атмосфере плоских образцов нужно установить угол наклона. Образцы, помещенные вертикально, могут экранировать друг друга, если же они расположены в очень длинный ряд, могут быть различия в условиях для разных концов этого ряда. С вертикально помещенных образцов дождевая вода очень быстро стекает, а на горизонтальных образцах дождь собирается на каждом образце в виде небольших лужиц. Такое расположение ужесточает опыт, и результаты хуже воспроизводимы, так как, если образец не вполне горизонтален, размер лужицы может изменяться от образца к образцу. Предварительные опыты, приведенные в Кембридже, показали целесообразность помещения образцов точно горизонтально. Образцы не должны касаться друг друга, они могут быть укреплены на раме и помещены на ровной площадке или плоской крыше. Установка, применявшаяся для испытаний в Кембридже, показана на фиг. 98 (стр. 529).

Необходимо установить размер образцов. Некоторые исследователи предпочитают большие образцы и не учитывают изменений, происшедших вблизи обрезанных краев, где, без сомнения, условия особые. По мнению других, наибольший интерес представляет поведение образцов в наиболее уязвимых участках, которые и имеются вблизи краев, а поведение образца вдали от краев, в середине, не представляет интереса. По мнению этих авторов, большие образцы — расточительность. Возможно, что желательны оба типа испытаний. Когда изучается действие одних и тех же факторов на большие и маленькие образцы, выводы в основном делаются те же самые.

Пользоваться результатами полевых испытаний для решения практических задач нужно с осторожностью. Испытанию обычно подвергаются образцы простой геометрической формы, а на практике вследствие задержки влаги в щелях, когда в основном вся поверхность высохла, коррозия может



идти быстрее. Дождевая вода, упавшая на большую шиферную или стеклянную крышу, смывает соединения серы или соли и, стекая, может скопиться на небольшой поверхности металла, который будет корродировать в более загрязненной воде.

Кроме того, отдельный образец, прикрепленный к раме на поле или к морскому стенду, не испытывает напряжений, которые бы имели место, если бы он являлся частью сооружения или корабля. Таким же образом короткие куски труб, закопанные в землю, испытывают другие напряжения по сравнению с теми, которые имеются на действующих трубопроводах. Кроме того, в них не возникает токов, существующих в длинных трубопроводах (стр. 250). По этим причинам стойкость материала в виде небольших образцов часто отличается от стойкости в реальных условиях, что было показано Скоттом [60].

Существуют и другие факторы, влияние которых искажает результаты, получаемые при испытании изолированных образцов. Если мы, например, хотим определить, какие материалы наиболее пригодны для изготовления аппарата на химическом заводе, в котором проводятся реакции с кислотами или другими агрессивными растворами, можно подвесить небольшие образцы в аналогичный аппарат, находящийся в промышленном использовании. При таком методе испытания на образцы может действовать щелевой эффект, которого не будет в реальных условиях, когда весь аппарат изготовлен из одного материала, но образцы не будут испытывать напряжений, существующих в материале аппарата.

Более того, если между образцами есть электрический контакт, заключение о стойкости может быть неверным. Например, нелегированный алюминий, если его испытывать без контакта, может оказаться в каком-либо реагенте более устойчивым, чем его сплав, но в контакте с этим сплавом может сильно растворяться, будучи по отношению к нему анодом, а сплав будет катодно защищен.

Однако все эти предупреждения не должны останавливать организаторов полевых испытаний, которые все-таки являются наиболее практически целесообразным способом определения коррозионной стойкости при тщательном выборе условий испытания.

Вследствие того, что коррозионная стойкость в разных атмосферах очень различна, было предложено для характеристики материала одновременно с ним при полевых испытаниях помещать образец стали, содержащий 0,2% меди, и выражать потерю веса нового материала в процентах от таковой у медистой стали. Медистая сталь была выбрана вследствие того, что практически все стали содержат хотя и малое, но различное количество меди. Влияние колебаний в содержании меди приблизительно при 0,2% невелико и значительно при содержании около 0,01%. Это предложение вызвало большую дискуссию и некоторые положения подверглись критике [61].

**Требования, предъявляемые к ускоренным испытаниям.** Полевые испытания обычно продолжительны, что вызывает возражения, так как много времени должно пройти до получения результатов. Естественно желание получить быстрый ответ, однако некоторые требования в этом направлении, основывающиеся на том, что относительная стойкость материалов во всех условиях одинакова, нельзя считать серьезными. Давно известно, что в кислоте металлы быстро разрушаются и одно время «кислотное испытание» считалось приемлемым для определения стойкости металла. Такие испытания были почти бесполезны, так как порядок стойкости ряда материалов в кислоте отличается от порядка в естественных водах или воздухе. Легирование стали 13% хрома делает ее стойкой в большинстве вод и в воздухе, но увеличивает скорость растворения в разбавленной соляной кислоте. Фосфор повышает стойкость медистой стали в атмосфере, но не повышает в кислоте [62].

Коррозию можно ускорить, поляризуя образец анодно от внешнего источника э. д. с. Такие испытания также могут быть названы ускоренными. Но по закону Фарадея коррозия, вызванная протеканием некоторого количества электричества, выраженная в грамм-эквивалентах, для всех металлов будет одинаковой, и результаты этого испытания не укажут на стойкость в условиях службы. Такой опыт может указать на склонность металлов к пассивации, но нет гарантии, что металл, пассивирующийся при анодной поляризации в каком-либо стандартном растворе, будет пассивным и в условиях службы. Такого рода «электрохимические испытания» теперь имеют только исторический интерес [63].

Не все электрохимические методы обладают указанным недостатком. В коррозиметре Тедта извне тока не прилагается, измеряется способность металла давать ток, т. е. корродировать. Образец и платиновый электрод погружаются в агрессивный раствор, и измеряется возникающий ток. По закону Фарадея вычисляется скорость коррозии. Для сравнения быстро корродирующих металлов этот метод не может применяться, поскольку коррозию определяется скоростью подвода кислорода (или выделения водорода) к платиновому катоду и совсем не зависит от материала анода. Опыт приемлем, когда контроль более анодный, чем катодный. Если определяется относительное действие разных ингибиторов в воде, уменьшение тока при добавлении ингибитора указывает на его пригодность [64].

Возражение против большинства способов ускорения — это введение каких-то факторов, отсутствующих в реальных условиях, — кислоты, анодной поляризации или контакта с другими более электроположительными металлами. Лучше не изменять факторы, действующие в реальных условиях, но их интенсифицировать. Как показали работы Бенгоу, замена воздуха кислородом при обычном или повышенном давлении ускоряет коррозию. При высоких давлениях скорость коррозии может снова уменьшиться. Такая пассивность, полная или частичная, вероятно, наступает для разных металлов при разных давлениях. В некоторых случаях испытание на коррозию, проведенное в кислороде при высоких давлениях, не отражает поведения в реальных условиях.

**Испытания в установках для кондиционирования воздуха.** Интересные результаты были получены при ускоренных испытаниях на атмосферную коррозию. При этих испытаниях периоды, в которых коррозия не протекала, сменялись периодами, в которых была повышена скорость восполнения соединений серы, служивших причиной быстрого разрушения. Концентрацию соединений серы не увеличивали, факторов, не имеющих в реальных условиях, не вводили, но продолжительность испытаний сокращалась. Это достигалось следующим образом.

Образцы помещались в установку для кондиционирования воздуха, поступающего в здание, подвергались действию брызг воды и быстро движущегося воздуха, притекающего снаружи. В таких условиях металл быстро корродирует.

В данном случае агрессивные агенты, действующие на металл, в основном те же самые, как в мокрый день на улице, но их возобновление происходит быстрее. Кроме того, отсутствуют короткие промежутки времени, когда на улице сухо и коррозия мала. Однако отсутствие таких промежутков может внести ошибку. Коррозия на открытом воздухе обычно интенсивнее на частично прикрытых участках, на которых влага поглощает двуокись серы из воздуха и не смывается дождем. Такое положение часто наблюдается на установках для кондиционирования воздуха. Кроме того, металл, находящийся на открытом воздухе, периодически покрывается влажными и, возможно, гидратированными продуктами коррозии, которые в последующий период высыхают. Это высыхание без сомнения влияет на их свойства в том или другом направлении, но нельзя предвидеть, станут ли они плотнее

и будут иметь лучшие защитные свойства или же растрескаются и защитные свойства уменьшатся. В установке для кондиционирования воздуха, работающей круглые сутки, периода высыхания нет и разрушения ряда металлов или же одного металла, но с разными покрытиями, могут отличаться от разрушений, происходящих в различных условиях за большее время. В установке для кондиционирования воздуха, которая выключается в субботу на воскресенье, имеется сухой период, но это не должно значить, что такое испытание пригодно без внимательного рассмотрения условий. Продукты коррозии выглядят сухими, но могут содержать воду. Употребление работающей установки для кондиционирования воздуха может вызвать сомнение. Небольшая установка аналогичного устройства, но предназначенная специально для испытаний, может дать результаты быстрее, чем при обычных испытаниях на открытом воздухе.

**Испытание при пульверизации.** Испытание в камере при пульверизации применяется уже давно, особенно при определении качества защитных покрытий. Образец помещается в камеру с пульверизатором. Пульверизируют раствор хлористого натрия, морскую воду, разбавленные растворы кислот или, как рекомендуется в американском варианте этого испытания, раствор соли, подкисленный уксусной кислотой. Образцы почти все время мокрые, во время периодического выключения пульверизатора они не могут вполне высохнуть. Условия испытания были бы ближе к реальным, если бы образцы высыхали полностью. Переменное высыхание и намокание можно осуществить при помощи циклических испытаний (стр. 735). Во всяком случае нельзя предполагать, что испытания в камере с пульверизацией, смогут предсказать поведение металла в условиях службы, если только они не аналогичны тем, которые существуют в такой камере.

Различие в результате испытания в камере при пульверизации раствора соли и в полевых испытаниях, влияние формы пульверизатора, размещения, размера образцов и влияние других факторов описаны в литературе [65], [66].

Проведено сравнение результатов испытания в естественной и искусственной морской воде, указаны различные применяемые составы искусственной морской воды [67]. Во многих из рекомендуемых составов отсутствуют такие органические вещества, как сапонин или цистин, а в некоторых нет бикарбоната кальция, хотя это очень важный компонент морской воды (см. стр. 739).

Было указано, что это не подтверждается 40-летними испытаниями. Оценку анодных покрытий, таких, как цинк или кадмий, лучше делать, измеряя их толщину, а для катодных покрытий, как медь или никель, испытание при пульверизации дает не больше, чем определение пористости [68].

Эти испытания могут быть полезны, например, при решении вопроса, на каком из металлов, X или Y, покрытие имеет лучшие защитные свойства, или, если применяется металл X, можно определить качество нанесенного покрытия.

Были сделаны попытки улучшить это испытание, применяя для пульверизации различные растворы. В США предложен 5%-ный раствор хлористого натрия, подкисленный уксусной кислотой до  $\text{pH} = 3,2 \div 3,5$  [69]. Испытания покрытых автомобильных частей при применении этого раствора продолжаются 16—48 час. вместо 450—2300 час. при применении раствора, употреблявшегося ранее. Мак Мастер утверждает, что результаты испытаний соответствуют стойкости в реальных условиях. Хупер несколько менее оптимистичен; он считает, что ни одно из этих испытаний нельзя считать вполне удовлетворительным, если основной металл — медь. Он считает, что для большинства целей наиболее пригодно испытание с подкисленным раствором соли и, если камера радиацией нагревается до 30—38°, то за 72 часа или даже менее можно определить стойкость. Он считает также, что это испытание значительно лучше, чем испытания при пульверизации

5%-ным раствором соли. Этот метод не пригоден для определения качества покрытий Cr—Ni и Cr—Ni—Cu на стали, однако может обнаружить большие дефекты в никелевом покрытии толщиной до 0,5 мм. Испытание с двуокисью серы, по его мнению, имеет ограниченную область применения и единственным его достоинством является скорость.

**Испытания для выбора материала.** Если нужно выбрать из некоторого количества металлических материалов один, пригодный для применения в промышленных условиях, или выбрать, например, в случае стали, способ защиты, необходимо проводить такие испытания, в которых учитывалась бы геометрия изделия, соответственно упрощенная, применяя растворы и газы такие, как в реальных условиях. При этом испытания должны быть организованы таким образом, чтобы получить быстрые результаты, не вводя новых факторов. При постановке таких опытов, для того чтобы сконструировать аппарат и объяснить полученные результаты, нужно знать основные положения теории коррозии. При испытании новых материалов их рекомендуется сравнивать со старыми, поведение которых известно. Испытуемые образцы должны пройти такую же термическую обработку, как употребляемые на практике, и, если применяется сварка, образцы должны быть сварены тем же способом [70].

Как количественные, так и качественные результаты сравнительных испытаний не имеют абсолютного значения, и только специалисты в области коррозии могут по этим результатам сделать заключение о возможности применения материала. Условия испытания (температура, перемешивание и т. д.) должны быть одинаковыми для всех сравниваемых материалов и хорошо соответствовать реальным условиям, которые предварительно нужно изучить. Если, например, в реальных условиях происходит периодическое смачивание, при испытаниях также нужно периодически смачивать образец, прикрепив его к раме, которая опускается и поднимается, или поместить его в стакан, в котором уровень жидкости повышается и понижается. Если в условиях службы металл погружен частично, это легко может быть воспроизведено при испытаниях; если погружен полностью, то при испытаниях его надо погрузить целиком. Нужно тщательно изучить, нет ли в реальных условиях, вследствие неполного заполнения, воздушных карманов.

Примером простого испытания, в котором отображено действие наиболее опасных факторов, встречающихся на практике, может служить метод, предложенный Рэйном для испытания в различных водах алюминиевой оболочки кабелей. Образцом служит согнутая полоса, частично погруженная в воду. Аэрированная вода капает и струйками стекает с поверхности металла, находящегося на воздухе. Разные участки образца находятся в различных условиях, а именно: 1) при полном погружении; 2) подвергается щелевой коррозии; 3) на уровне жидкости; 4) под действием падающей капли; 5) с высыхающим осадком [71].

Когда металл находится в контакте с движущейся жидкостью, и испытания должны проводиться соответственным образом. Влияет характер движения (поток или турбулентное). Если на разных участках движение среды различно, что может оказать влияние (например, вызвать дифференциальную аэрацию), то при испытаниях это должно быть воспроизведено. Для жидкостей, протекающих в трубах, число Рейнольдса имеет большее значение, чем абсолютная скорость движения. Японскими работами показано, что действие аммиака, содержащего соль аммония и кислород, на медь резко изменяется, когда число Рейнольдса превышает некоторое значение [72].

**Испытание действия струи и удара.** Если в реальных условиях пузырьки воздуха ударяются о валы или трубки, как например в конденсаторах (стр. 435), испытание при действии струи воды, содержащей пузыри, дает возможность довольно хорошо определить относительную стойкость разных

материалов. Нужно, чтобы пузыри, ударяясь о поверхность, разбивались бы на более мелкие пузыри. Такие опыты были проведены рядом исследователей [73].

Для других целей вместо пузырей непрерывная струя воздуха направляется из сопла при постоянном давлении и ударяет укрепленный наклонно образец, погруженный в воду. При этом быстро появляются язвы и можно различить устойчивые материалы от неустойчивых [74].

Причины расхождения результатов, полученных в опытах со струей, выполненных американцами в Кюр-Биче и в Британских лабораториях, выяснены и объяснены [75].

**Испытание при конденсации.** Во многих условиях при атмосферной коррозии разрушение, как показал Вернон в Теддингтоне, вызывается конденсацией влаги, имеющей кислую реакцию.

В таких случаях рекомендуются испытания при конденсации. Испытание, описанное Престоном и одобренное Комитетом по коррозии Британского общества по исследованию чугуна и стали, позволяет провести их весьма просто. Образец помещается в верхней части большого стакана, на дно которого налито определенное количество раствора двуокиси серы; периодически раствор добавляется. Стакан помещается на электрическую плитку. На верхнюю часть стакана надевается свинцовая трубка-холодильник. Испаряющаяся влага конденсируется на образце. Такая установка имитирует конденсацию, которая происходит на открытом воздухе в местах, защищенных от дождя (В. S. 1391/1952).

### ИСПЫТАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Общее.** Уже упомянутые испытания при конденсации, а также специальное испытание каплями раствора соли, разработанное Военным исследовательским институтом, одобренные упомянутым подкомитетом, широко применяются для испытания покрытий.

Если испытывается листовый материал, который на службе может быть поврежден, обычно наносят стандартное повреждение покрытия определенной формы, а также наносят царапины. Нужно обращать внимание на распространение коррозии от места повреждения покрытия. Эти опыты показали преимущество фосфатирования стали для получения подслоя под краску [76].

**Испытания с периодическим изменением условий.** Для испытания окрашенных образцов при периодическом смачивании часто применяют аппарат, называемый атмосферной камерой (везерометр). Она представляет собой цилиндр, внутри которого вдоль стенок укреплены образцы. В центре камеры на валу укреплены: 1) пульверизатор, обрызгивающий при вращении все образцы; 2) лампа, нагревающая и высушивающая образцы; 3) лампа, дающая ультрафиолетовое излучение, и иногда 4) душ. Таким образом, все образцы периодически подвергаются различным воздействиям, таким, которые они испытывали бы на открытом воздухе. Лампа с ультрафиолетовым излучением будет действовать так же, как лучи, имеющиеся в солнечном свете.

Для тяжелых образцов удобнее, чтобы они были неподвижны, а вращались пульверизатор и лампы; в случае легких образцов возможно их вращать перед неподвижно укрепленными пульверизатором и лампами. В некоторых более ранних работах рекомендовалось сравнивать неокрашенные образцы различных сталей следующим образом. Небольшие образцы прикреплялись к движущейся бесконечной ленте, проходящей над серией устройств, в которых они подвергались воздействию факторов, существующих при атмосферной коррозии. Интересные результаты были получены при употреблении растворов, содержащих ингредиенты, применявшиеся в работе Вернона, которые, как было показано, оказывают большое влияние на атмосферную

коррозию. Рекомендуется раствор, содержащий 0,002 н. серной кислоты, 0,02% (объемных) двуокиси серы, 0,00002 н. сернокислого аммония и почти насыщенный двуокисью углерода. Эти испытания дают хорошее соответствие с испытанием на открытом воздухе и выявляют влияние меди в стали на ее коррозионную стойкость. Опубликовано много результатов испытания при периодической пульверизации [77]. Опубликовано также дискуссия о том, какой тип ламп наиболее пригоден для этих испытаний [78].

Верноном описана вращающаяся установка для испытания красок. В круглой эбонитовой подставке, обычно вращающейся от электрического мотора со скоростью 1500 об/мин, помещено шесть образцов. Испытывая в морской воде, можно быстро установить пригодность краски для защиты судов. Этот аппарат с успехом применялся во время второй мировой войны для определения красок, обладающих плохой адгезией [79]. Опубликовано также интересная дискуссия об ускоренных испытаниях красок [80].

Наблюдаемое в реальных условиях отставание красок часто вызывается факторами, не связанными с недостаточной адгезией между покрытием и металлом. Причиной отставания может быть образование ржавчины под покрытием, которая отдирает ее от металла или щелочи, образовавшейся в результате катодной реакции, которая распространяется по металлу под покрытием (стр. 507). Тем не менее, измерение адгезии как таковой желательно, так как, если она мала независимо от изменений, вызванных коррозией, пленка краски может отстать. Описаны методы быстрого определения [81] и непосредственного измерения адгезии [82].

Испытание осадков, полученных электролизом, при перегипе образцов, описано Эдвардсом. Полоски с покрытием обвиваются вокруг изогнутого шаблона и отмечается кривизна, при которой образуются трещины [83].

Уормвелом и Брашер в Теддингтоне предложены другие способы испытания защитных покрытий. Они заключаются в определении изменения во времени потенциала, электросопротивления и емкости окрашенных образцов, помещенных в морскую воду или другой электролит. Кривые зависимости изменения сопротивления (или емкости) от времени показывают, что происходит внезапное увеличение крутизны кривой, что указывает на начало ржавления. Этот метод свободен от субъективности, которая является недостатком при обычных визуальных наблюдениях окрашенных образцов [84].

**Толщина покрытий.** Кроме испытаний на коррозию покрытых образцов, желательно непосредственное измерение толщины покрытия, так как очень часто толщиной покрытия определяется срок службы (см. стр. 575). Измеритель, описанный Пломбом для лакокрасочных покрытий, состоит из иглы, которая соответствующими винтами сначала приводится в видимое соприкосновение с наружной поверхностью краски, а затем проникает через краску и доходит до металла.

Положение иглы определяется по зажиганию и потуханию лампы, толщина отсчитывается на шкале. Предложено много систем магнитных толщемеров, они применимы только для покрытий на стали или другом магнитном металле [85].

Описаны также магнитные весы и магнитный толщемер для покрытий, полученных металлизацией [86].

Толщина металлических покрытий без разрушения может быть измерена по отражению ультразвука, теплопроводности, электропроводности, электрической индукции, при помощи рентгеновских лучей и  $\gamma$ -лучей так же хорошо, как магнитным методом [87]. Существует метод определения по отражению  $\beta$ -лучей [88].

При перспективном термоэлектрическом методе определения толщины два образца, один из которых нагревается и другой остается холодным, прижимаются на определенном расстоянии к покрытой поверхности. Ток, величина

которого зависит от толщины покрытия, усиливается и измеряется. Прибор испытан в лаборатории и запатентован [89].

Методы измерения толщины, при которых происходит разрушение покрытия, связаны с определением потери веса при растворении покрытия в жидкости, не действующей на основной металл. В более грубом методе, пригодном для обычного контроля, на покрытую поверхность помещают каплю или направляют струю жидкости, растворяющую покрытие. В других случаях, если в определенных условиях скорость растворения покрытия в какой-либо жидкости известна, толщина определяется по времени, необходимом для снятия покрытия.

Способ В. N. F., основанный на этом принципе, хорошо известен и широко применяется [90].

При определении толщины покрытий, нанесенных горячим методом, когда возможно образование под верхним слоем покрытия одного или нескольких слоев сплавов, рекомендуется применять анодное растворение с измерением потенциалов. Изменение значения потенциала указывает, что какой-то из слоев полностью растворился. Толщину отдельного слоя можно приблизительно вычислить по закону Фарадея, а толщина всего покрытия может быть определена по потере веса после растворения всего покрытия. Этот способ применялся Бриттоном, а также Фрэнсисом и Уайтом для определения толщины слоев цинка и сплавов цинка на горячеоцинкованной проволоке. Такой же принцип применили Твэйтс и Хор, изучая образование сплава, происходящее при оплавлении оловянных покрытий (стр. 589). В работе Бриттона с оцинкованной проволокой этот метод применялся для определения соответствия толщины покрытия на проволоке с поставленными требованиями. Через проволоку пропусклся ток в течение времени, за которое должно раствориться покрытие требуемой толщины. После этого образец вынимался, вытирался ватой и погружался на 5 сек. в 10%-ный раствор сернокислой меди. Если толщина покрытия соответствует условиям, то на проволоке не образуется розового осадка меди, т. е. нет оголенных участков стали [91].

Одно время «проба Приса» широко применялась для определения достаточности толщины покрытия на оцинкованном железе, что устанавливалось по числу одномоментных погружений в раствор сернокислой меди, при которых не образуется плотно приставшего осадка меди на обнажившейся стали. К сожалению, сернокислая медь быстрее взаимодействует с цинком, чем со сплавом цинка с железом, так что сравнение толщины покрытия электролитического, горячего и электролитического с последующей термообработкой<sup>1</sup> при помощи пробы Приса дает результаты, неправильные для первого из этих покрытий. Проба Приса более пригодна для определения равномерности, чем для средней толщины. Шикор считает, что потеря веса, которая определяется, когда только появляется плотно приставший осадок меди, дает более правильные результаты, чем определение числа погружений [92].

По вопросу определения толщины покрытий опубликовано много работ [93].

**Определение других свойств покрытий.** Определение пористости никелевых покрытий рассматривалось на стр. 572; методы, применяемые для определения толщины слоя олова и его сплавов, описаны в ряде статей [94], так же как для меди, никеля и хрома на цинковом литье [95].

Об определении адгезии упоминалось на стр. 520 (см. также литературу [96]). Адгезия эмалей определяется методом, описанным в статье [97]. Определение твердости пленок краски обсуждалось рядом авторов [98].

<sup>1</sup> Термическая обработка после электролитического нанесения цинка состоит в пропускании после ванны проволоки через печь при 670°. Продолжительность нагрева 15 сек. Это значительно увеличивает толщину слоя сплава.

**Определение потери блеска.** Для поверхностей, которые должны быть блестящими, потеря отражательной способности значительно серьезней, чем потеря веса. Она может вызываться как уменьшением количества отраженного света, так и рассеянием света. Потеря отражательной способности применялась как критерий для определения разрушения вследствие коррозии [99], а также для изучения тускнения [100]. Влияние коррозии на рассеяние света подробно изучалось Канаком [101].

**Испытания ингибиторов в реальных условиях.** Во многих случаях, особенно в нефтяной промышленности, применяют ингибиторы, добавляя их в жидкость в аппаратуру нефтедобывающей промышленности, емкости, трубопроводы или аппараты. Естественно желание установить их действие. Определение потери веса за какой-то отрезок времени образцов, подвешенных в разных участках, применяется давно, но имеет много недостатков. Метод, который начинают предпочитать, особенно в США, заключается в помещении образца в виде проволоки или ленты, который может быть укреплен в трубе, сосуде или башне, через которые протекает жидкость. Падение электропроводности, вследствие уменьшения сечения, определяется непрерывно или через интервалы. В одной из разновидностей метода образец является одним из плеч мостика Уитстона. Преимущество такого испытания состоит в том, что образец остается на своем месте на несколько последовательных периодов, в течение которых применяются разные ингибиторы (или без ингибиторов), и их эффективность может быть сравнена. Коррозиметр на основе изменения электросопротивления сконструирован Маршем и Шашлем и может найти применение не только в промышленности, но и при научных исследованиях [102].

Описано устройство экспериментальной башни для испытания действия ингибиторов в охлаждающей воде [103].

### **ТРУДНОСТИ ПОЛНОГО ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ В ЛАБОРАТОРИИ**

**Общее.** Инженеры-производственники часто по понятным причинам не доверяют результатам лабораторных испытаний. Причины эти вызваны тем, что лабораторные устройства не вполне повторяют условия службы, а также материалы, жидкости и газы, присутствующие в лабораторной модели, заметно отличаются от тех, которые имеются в реальном производстве. Причина легко понятна и, без сомнения, во многих случаях может быть устранена. Существуют другие две основные причины, которые устранить труднее.

**Несоответствия при испытании твердых материалов в модели.** Условие, что материал, применяемый при испытании как по составу, так и по структуре, должен быть таким же, как в реальных условиях, легко поставить, но трудно выполнить. Предположим, что на практике применяется сварное соединение. Кажется правильным сварить таким же способом небольшие образцы для испытания. В таком случае отношение поверхности, которая подверглась действию температуры и напряжения, при сварке на модели будет много больше, чем в действительном аппарате. Трудно найти способ устранить это несоответствие.

**Различие жидких сред, применяемых в лаборатории и в реальных условиях.** Почти все жидкости, применяемые на практике, содержат много компонентов. Какие же из них присутствуют в растворах, употребляемых в лабораторных испытаниях?

Естественная морская вода содержит очень большое количество компонентов как неорганических, так и органических. Одно время обычно синтетическую морскую воду для лабораторных испытаний изготавливали из большого числа разных солей и вводили одно органическое вещество, а именно сапонин.



Сейчас обычно сапонин не добавляют. Возможно, что его влияние на коррозию недостаточно, чтобы обосновать его введение, но нельзя отрицать, что цистин влияет на коррозию в загрязненной морской воде. Это может являться основанием для включения цистина в состав искусственной морской воды, даже если опыты поставлены для определения коррозии только в незагрязненной морской воде. Загрязнение иногда вводится, как например сероводород при испытании конденсаторных сплавов.

Нужно рассмотреть влияние бикарбоната кальция в морской воде на коррозию. То обстоятельство, что большей частью морская вода менее агрессивна, чем раствор хлористого натрия, обычно приписывают образованию «известкового слоя» на катодных участках. Вследствие этого бикарбонат кальция и есть тот компонент, который должен вводится в определенных количествах в раствор, заменяющий в опыте морскую воду.

Раствор, испытанный Британским институтом стандартов, содержит только следующие четыре соли  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ . Дистиллированная вода, применяемая для приготовления раствора, всегда содержит двуокись углерода, так что всегда присутствует  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Содержание бикарбоната не является строго определенным, так как вода не находится в равновесии с двуокисью углерода в атмосфере.

Этот раствор четырех солей рекомендован был сначала Британским обществом по исследованию чугуна и стали в отчете подкомитета по коррозионным испытаниям, который также рекомендует раствор семи солей, в котором находятся  $\text{NaHCO}_3$  (0,1%),  $\text{CaSO}_4$  (1,3%), а также  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$ . В этом растворе концентрация  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  определенная.

Возможно, что образование «известкового слоя», который уменьшает скорость коррозии, затрудняя катодную реакцию, в действительности происходит от действия  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , но не  $\text{CaCO}_3$ . Если это будет доказано, то требование строго определенного содержания  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в растворе для испытания излишне.

В связи с этим нужно указать на два анализа белого осадка на образцах, описанных Хадсоном.

На образце, погруженном в море (в Госпорте), в осадке содержалось 57%  $\text{CaCO}_3$ , 3%  $\text{CaSO}_4$  и 3% «карбоната магния». На образце, погруженном в море и катодно поляризованном (в Девенпорте), осадок состоял из 47%  $\text{CaCO}_3$ , 13% «карбоната магния» и 33% «окси и гидроокси магния» [104].

Эти два состава опубликованы [105]. Другие составы синтетической морской воды даны на стр. 156. Состав воды, рекомендуемый в Германии (новое издание DIN 50900, 1959), состоит из 28 г  $\text{NaCl}$ , 7 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 5 г  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2,4 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,2 г  $\text{NaHCO}_3$ .

Содержание бикарбоната кальция таким образом определенное.

**Несоответствия, вызванные размерами образца.** Рассмотрим корродирующую систему, через анодные и катодные участки которой протекает ток. Э. д. с., возникающая в этой системе, расходуется частично на поляризацию обоих участков и частично на падение напряжения при прохождении тока, равное  $IR$ . Уменьшив все размеры в  $N$  раз, чтобы сделать соответствующую маленькую модель. Размер поверхности уменьшается в  $N^2$  раза, и, если поляризация, зависящая от плотности тока, остается прежней, ток изменяется от  $I$  до  $IN^{-2}$ . Соппротивление увеличивается в  $N$  раз, поперечное сечение путей, соединяющих анод и катод, умножается на  $N^{-2}$ . Длина путей умножается на  $N^{-1}$ . Оставив падение напряжения  $IR$  таким же, ток  $I$  изменится до  $IN^{-1}$ . Если в малой модели применяется тот же раствор, поляризация и падение напряжения не могут оставаться такими же. Хор и Агар указывают, что если электропроводность раствора в малой модели в  $N$  раз меньше электропроводности раствора в большом аппарате, поляризация и падение напряжения  $IR$  могут не измениться. Только в таком случае

в модели воспроизводится распределение потенциалов. Приблизительно такое изменение электропроводности можно получить, изменив концентрацию приблизительно в  $N$  раз (коэффициент активности изменяется с концентрацией). Предполагая, что на другие основные факторы изменение концентрации не влияет, указанным образом можно полностью устранить трудности при моделировании. К сожалению, изменение концентрации соли изменяет растворимость кислорода и вследствие этого влияет на поляризацию, так как на катоде происходит восстановление кислорода. Если эти изменения значительны, трудно придумать как в малой модели можно удачно воспроизвести процессы, протекающие в большом аппарате. Тем не менее, таким образом, можно значительно уменьшить несоответствие, вызываемое изменением размеров [106].

### Несоответствия, объясняемые статистикой

Если в жидкости содержатся стимуляторы и ингибиторы, действия которых приблизительно уравниваются, то имеется шанс, что начнется коррозия на каком-либо участке. Вероятность этого в случае малого образца будет мала и очень велика в случае большого аппарата. В таком случае лабораторные опыты не могут дать правильного предсказания о поведении большого аппарата [107] (см. главу XXII).

### Прочие ссылки

По вопросу испытания на коррозию опубликовано очень много материала [108]. Американским обществом испытания материалов составлен индекс докладов. Опубликованы доклады по методам испытания В. I. S. R. A. (Подкомитет по коррозии) [109]. Кутцельниг составил полезную таблицу спецификации испытаний на атмосферную коррозию [110].

Дэвисом и Джонсом сконструирована машина, при помощи которой можно делать в воспроизводимых условиях царапины на металле алмазным индентором, вдавливать шарик или граммофонную иглу под определенной нагрузкой и двигать их с определенной скоростью.

Электродные процессы и электрометрическое определение толщины пленок рассмотрены в статье [111].

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Rabald, «Corrosion Guide» (Elsevier).
2. H. H. Uhlig, «Corrosion Hand—book», (Electrochemical Society).
3. R. J. McKay and R. Worthington, «Corrosion Resistance of Metals and Alloys», (Reinhold).
4. Dechema Werkstoffe-tabellen (Verlag Chemie).
5. W. H. J. Vernon, E. A. Calnan, C. J. B. Clews and T. J. Nurse, Proc. roy. Soc. (A) 1953, 216, 375.
6. U. R. Evans, J. chem. Soc., 1925, p. 2484.
7. F. W. Salt and J. G. N. Thomas, Nature 1956, 178, 434; Metal finish, J. 1957, 3, 66.
8. D. Eurof Davies, Nature 1957, 179, 1293.
9. U. R. Evans and L. C. Bannister, Proc. roy. Soc. (A) 1929, 125, 370, особ. стр. 379; H. Miley and U. R. Evans, J. chem. Soc. 1937, стр. 1295, 1298; L. E. Price and G. J. Thomas, Trans. electrochem. Soc. 1939, 76, 329, (особ. стр. 332); W. E. Campbell and U. B. Thomas, ibid., 1939, 76, 303, стр. 312; D. Eurof Davies, U. R. Evans and J. N. Agar, Proc. roy. Soc. (A) 1955, 225, 443 особ. стр. 450; T. Mills and U. R. Evans, I. chem. Soc. 1956, стр. 2182, 2186; H. G. Oswin and M. Cohen, J. electrochem. Soc. 1957, 104, 9, стр. 15; R. H. Lambert and D. J. Trevoу, ibid., 1958, 105, 18; F. Bouillon, J. Piron and M. de Lil, Nature 1956, 178, 1406.
10. P. Hancock and J. E. O. Maуne, J. chem. Soc. 1958, стр. 4167, 4172, 2 статьи.
11. R. K. Hart, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 236, 68.

12. M. S. Hunter and P. Fowle, *J. electrochem. Soc.* 1956, 103, 482.
13. D. Eurof Davies, U. R. Evans and J. N. Agar, *Proc. roy. Soc. (A)* 1954, 225, 443.
14. T. Mills and U. R. Evans, *J. chem. Soc.* 1956, стр. 2182.
15. R. K. Hart, *Proc. roy. Soc. (A)* 1956, 236, 68.
16. W. H. J. Vernon and L. Whitby, *Trans. Faraday Soc.* 1931, 27, 248.
17. E. A. Gulbransen, *Trans. electrochem. Soc.* 1942, 81, 327; 1942, 82, 375; *Rev. sci. Instrum.* 1944, 15, 201; W. W. Smeltzer, *J. electrochem. Soc.* 1956, 103, 209; P. Chevenard, X. Wache and R. de la Tullayne, *Métaux* 1943, 18, 121; J. Benard, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1949, стр. D89; J. White, *Iron St. Inst. Carnegie Schol. Mem.* 1938, 27, 1; R. F. Tylecote, *J. Inst. Met.* 1950—51, 78, 327.
18. W. J. Day and G. V. Smith, *Industr. engng. Chem.* 1943, 35, 1098; H. W. Maynor and R. E. Swift, *Corrosion*, 1956, 12, 293t.
19. F. J. Wilkins and E. K. Rideal, *Proc. roy. Soc. (A)* 1930, 128, 394, 407; J. A. Allen and J. W. Mitchell, *Disc. Faraday Soc.* 1950, 8, 309.
20. H. J. Engell, K. Hauffe and B. Ilschner, *Z. Elektrochem.* 1954, 58, 478; J. V. Cathcart, L. L. Hall and G. P. Smith, *Acta Met.* 1957, 5, 245.
21. W. H. J. Vernon, F. Wormwell and T. J. Nurse, *J. chem. Soc.* 1939, 621.
22. W. H. J. Vernon, F. Wormwell and T. J. Nurse, *J. Iron St. Inst.* 1944, 150, 81; E. M. Mahla and N. A. Nielsen, *J. electrochem. Soc.* 1948, 93, 1; T. N. Rhodin, *Corrosion* 1956, 12, 123t, 465t.
23. U. R. Evans and R. Tomlinson, *J. appl. Chem.* 1952, 2, 105.
24. F. H. Constable, *Proc. roy. Soc. (A)* 1927, 15, 570; 1927—28, 117, 376, 385; 1929, 125, 630.
25. A. Charlesby and J. J. Polling, *Proc. roy. Soc. (A)* 1954—55, 227, 434, 442.
26. U. R. Evans and L. C. Bannister, *Proc. roy. Soc. (A)* 1929, 125, 370; U. R. Evans, *ibid.*, 1925, 107, 228; *Chem. and Ind. (Lond.)* 1926, 211; *Kolloidzshr.* 1934, 69, 129; *J. Colloid Science* 1956, 11, 314; Cf. G. Tammann (with W. Köster, E. Schröder, G. Siebel and W. Rienäcker), *Z. anorg. Chem.* 1920, 111, 78; 1922, 123, 196; 1922, 124, 25; 1923, 128, 179; 1925, 148, 297; 1926, 156, 261; A. Rollett, *S. B. Akad. Wiss. Wien*, 1878, 77, 111, 177, 229; F. H. Constable, *Proc. roy. Soc. (A)* 1927, 115, 570; 1926, 117, 376.
27. A. B. Winterbottom, *Trans. Faraday Soc.* 1946, 42, 487; U. R. Evans, «*Metallic Corrosion, Passivity and Protection*», 1946, (Arnold). A. Charlesby and J. J. Polling *Proc. roy. Soc. (A)* 1955, 227, 434. L. Young, *ibid.* 1958, 244, 41.
28. U. R. Evans, «*Metallic Corrosion, Passivity and Protection*», 1946 г., страница — 809 (Arnold).
29. L. Tronstad, *Z. phys. Chem. (A)* 1929, 142, 241; 1931—32, 158, 369; *Trans. Faraday Soc.* 1933, 29, 502; 1935, 31, 1151; *Nature* 1931, 127, 127; L. Tronstad and C. G. P. Feachem, *Proc. roy. Soc. (A)* 1934, 145, 115; L. Tronstad and T. Höverstad, *Z. phys. Chem. (A)* 1934, 170, 172; *Trans. Faraday Soc.* 1934, 30, 362; 1114; L. Tronstad and C. W. Borgmann, *ibid.*, 1934, 30, 349.
30. A. B. Winterbottom, «*Optical Studies of Metal Surfaces*» 1955 (F. Bruns Bokhandel, Trondheim); *Trans. electrochem. Soc.* 1939, 76, 326; *J. sci. Instrum.* 1937, 14, 203; E. C. Williams and P. C. S. Hayfield, *Inst. Met. Monograph No. 23* (1957), 131, 143; C. E. Leberknight and B. Lustman, *J. Opt. Soc. Amer.* 1939, 29, 59; B. Lustman and R. F. Mehl, *Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs.* 1941, 43, 248; G. Haas, *Ann. Physik* 1937—38, 31, 245; B. Chalmers, «*Physical Examination of Metals*» (1939), T. I, 130—138 (Arnold).
31. A. B. Winterbottom, *Trans. Faraday Soc.* 1946, 42, 487.
32. D. M. Brasher and A. H. Kingsbury, *Trans. Faraday Soc.* 1958, 54, 1214; M. Cohen, and A. F. Beck, *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 696; J. Llopis, J. M. Gamboa and L. Arizmendi, Instituto de química física, *Ann. Report No. 1* (1958); M. T. Simnad, *Inst. Met. Monograph Series* 1953, 13, 23; R. C. Plumb, *J. electrochem. Soc.* 1958, 105, 154C).
33. U. R. Evans, *J. chem. Soc.* 1929, страницы — 111, 119.
34. E. G. Stroud, *J. appl. Chem.* 1951, 1, 93; *Z. Metallk.* 1936, 28, 20, 22; S. G. Clarke, *Trans. electrochem. Soc.* 1936, 69, 131.
35. D. J. Macnaughtan and A. W. Hotherhall, *Trans. Faraday Soc.* 1930, 26, 163.
36. G. Butler and E. C. Seabrook, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1958, 155.
37. G. D. Bengough, J. M. Stuart and A. R. Lee, *Proc. roy. Soc. (A)* 1927, 116, 425, 438; *Chem. and Ind. (Lond.)* 1933, 195, 197; G. D. Bengough and F. Wormwell, *Rep. Corr. Iron St. Inst.* 1935, 3, 123; 1936, 4, 213; C. W. Borgman and U. R. Evans, *Trans. electrochem. Soc.* 1934, 65, 249, 253; U. R. Evans and R. B. Mears, *Proc. roy. Soc. (A)* 1934, 146, 153, 159.
38. P. Delahay, *Corrosion* 1951, 7, 146.
39. M. C. Bloom and M. Krulfeld, *J. electrochem. Soc.* 1957, 104, 264; а также с W. A. Fraser and P. N. Vlannes, *Corrosion* 1957, 13, 297t.

40. F. Wormwell, J. appl. Chem. 1953, 3, 164; M. B. Abramson and C. V. King, J. Amer. chem. Soc. 1939, 61, 2290; C. V. King and M. Shack, *ibid.*, 1935, 57, 1212; S. B. Twiss and J. D. Guttenplan, Corrosion 1956, 12, 263t.
41. F. Wormwell and T. J. Nurse, J. appl. Chem. 1952, 2, 685.
42. W. R. G. Atkins, Trans. Faraday Soc. 1937, 33, 431.
43. K. W. Ellis and N. A. Gibson, *Analyt. Chim. Acta* 1953, 9, 363.
44. S. C. Shome, *Analytical Chemistry* 1948, 20, 1205.
45. M. Stern, J. electrochem. Soc. 1955, 102, 609; детали смотр. у E. B. Snadell, «Colorimetric Determination of Traces of Metals» 1950, стр. 375 (Interscience Publishers).
46. G. W. C. Milner, с J. L. Woodhead, P. J. Phennah and G. A. Barnett, *Analyst*, 1954, 79, 363; 475; 1955, 80, 77; 1956, 81, 367.
47. A. C. Rolfe, F. R. Russell and N. T. Wilkinson, J. appl. Chem. 1951, 1, 170.
48. H. Green, *Metallurgia* 1958, 57, 157.
49. E. B. Sandell «Colorimetric determination of traces of metals» (Interscience Publishers) 1950, 152.
50. L. Meites, *Analyt. Chim. Acta* 1958, 18, 364.
51. F. Tödt, «Korrosion VIII» (1954—55), 6 (Verlag Chemie).
52. R. S. Thornhill, J. Iron St. Inst. 1942, 146, 73 P; 90 P.; T. J. Summerson, M. J. Pryor, D. S. Keir and R. J. Hogan, *Amer. Soc. Test. Mater. spec. tech. Pub.* 196, 157.
53. A. L. McAulay and F. P. Bowden, J. chem. Soc. 1925, 2605; U. R. Evans, L. C. Bannister and S. C. Britton, *Proc. roy. Soc. (A)* 1931, 131, 355.
54. R. Piontelli, *Ricerca sci.* 1955, 25, 750; Z. Elektrochem. 1955, 59, 778.
55. E. G. C. Clarke and J. Hickman, J. Bone Jt. Surg. (British Number) 1953, 35B, 467.
56. L. H. Callendar, *Proc. roy. Soc. (A)* 1927, 115, 349; R. May, J. Inst. Met. 1928, 40, страницы: 141, 147, 152; L. C. Bannister and U. R. Evans, J. chem. Soc. 1930, 1361.
57. H. Endo and S. Kanazawa, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* 1933, 22, 537 (aluminium); F. Müller, Z. Ver. dtsch. Ing. 1938, 82, 844; H. H. Uhlig, *Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs.* 1940, 140, 387; I. D. G. Berwick and U. R. Evans, J. appl. Chem. 1951, 1, 576, (stainless steel); H. L. Lochte and R. E. Paul, *Trans. electrochem. Soc.* 1933, 64, 155 (iron in alkali).
58. T. P. Hoar and U. R. Evans, J. Iron St. Inst. 1932, 126, 379, 382.
59. C. Edeleanu, J. Iron. St. Inst. 1957, 185, 482; 1958, 188, 122.
60. G. N. Scott, *Proc. Amer. Petroleum Inst.* 1934, 15, часть IV, 30.
61. E. E. White, *Chem. and Ind. (Lond.)*, p. 952, 1955; комментарии F. D. Murphy, стран. 1090, LaQue F. L. стран. 1486.
62. K. Daevae, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 37, 9, 1935—36.
63. R. J. Anderson and G. N. Enos, *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.* 1924, 24, 11, 725; W. D. Bancroft, *Industr. engng. Chem.* 1925, 17, 336; W. H. Thornton and J. A. Harle, *Trans. Faraday Soc.* 1925—26, 21, 23 с критич. статьями W. H. J. Vernon, стр. 32, A. J. Allmand, стр. 32, U. R. Evans, стр. 33.
64. F. Tödt, Z. Elektrochem. 1928, 34, 586, 591, 853; 1934, 40, 536; 1949, 53, 132 (с R. Freier и W. Schwarz); 1950, 54, 485; 1952, 56, 165, «Korrosion VIII» (1954—55), 6 (Verlag Chemie); E. Schumann, *Ber. Korrosionstagung* 1933, 3, 47, 52.
65. F. L. LaQue, *Proc. Amer. Soc. Mater.* 1951, 51, 495, рисун. 29 на стр. 529; см. также: *Materials and Methods* 1952, 35, No. 2, 77; дискуссия в No. 3, на стр. 77.
66. W. Blum и L. J. Waldron, «Corrosion Handbook» 1948, стр. 970—978 (изд. H. H. Uhlig; Wiley — Chapman & Hall). А также F. Champion, *Metal Ind. (Lond.)* 1952, 80, 123; G. Bianchi (с A. Mora и U. Gandolfi) *Metallurg. ital.* 1952, 44, 9, 330; 1955, 47, 551.
67. T. P. May и A. L. Alexander, *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.* 1950, 50, 1131. F. L. LaQue, *Corrosion* 1957, 13, 303t; также в DIN 50900. F. E. Cook, H. S. Preiser, J. f. Mills, *Corrosion*, 1955, 11, 161t, 163t; J. Iron St. Inst. 1948, 158, 463, 477; F. Wormwell, G. Butler, J. G. Beynon, *Trans. Inst. mar. Engrs.* 1957, 69, 109, 112.
68. N. Hall, *Metal Finish. (N. Y.)* 1956, 54, April, 47.
69. Report of Committee B3 of the Amer. Soc. Test Mater. 1954, 54, 147. См. дискуссия W. D. McMaster, *Metal Finish. (N. Y.)* 1956, 54, Nov. 48, 55; *Platina* 1955, 42, 904; также J. H. Hooper, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1957, 1640; *Trans. Inst. Metal Finishing* 1958, 35, 79.
70. G. N. Flint, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, 762.
71. P. A. Raine, *Chem. and Ind. (Lond.)* 1956, 1103, 1104.
72. S. Uchida, I. Nakayama, J. Soc. Chem. Ind. (Japan) 1933, 36, 416B, 635B.
73. G. D. Bengough, R. May, J. Inst. Met. 1924, 32, 81; рисун. 10, см. также I. G. Slater, L. Kenworthy, B. May, *ibid.*, 1950, 77, 309, 326; R. May и R. W. de Vere Stacpoole, *ibid.*, 1950, 77, 331.
74. H. W. Brownson, L. C. Bannister, J. Inst. Met. 1932, 49, 123.

75. P. T. Gilbert, F. L. LaQue, J. electrochem Soc. 1954, 101, 448.
76. R. St. J. Preston, J. Iron St. Inst. 1948, 160, 286; Methods of Testing (Corrosion) Sub-Committee, *ibid.* 1948, 158, 463; 1952, 171, 255; «Chemistry Research» 1957, 18, (H. M. Stationery Office). T. E. Lloyd, J. Metals, 1950, 2, 1092. S. C. Britton, D. G. Michael, Trans. Inst. Metal Finishing 1953, 29, 40; A. Kutzelnigg, Werkst. u. Korrosion 1958, 9, 429. J. Edwards, Trans. Inst. Metal Finishing 1958, 35, 55.
77. U. R. Evans, S. C. Britton, Rep. Corr. Comm. Iron St. Inst. 1931, 1, 139; J. C. Hudson, *ibid.*, 1931, 1, 211; W. H. Hatfield, H. T. Shirley, *ibid.*, 1931, 1, 156; W. A. W. Schroeder, *ibid.*, 1934, 2, 185; W. H. Hatfield, H. T. Shirley, T. Swinden, W. W. Stebensson, J. C. Hudson, T. A. Banfield, *ibid.*, 1936, 4, 159; T. Swinden, W. W. Stebensson J. Iron St. Inst. 1940, 142, 165P; W. H. J. Vernon, *ibid.*, 1940, 142, 183; J. Soc. Chem. Ind. 1947, 66, 140; W. J. Hair, Corros. Tech. 8, 3, 1956; J. C. Hudson, «Corrosion of Iron and Steel, 235, (1940), (Chapman & Hall).
78. T. R. Bullett & R. J. Bran, Metal finish, J., 198, 2, 1956.
79. W. H. J. Vernon, J. Soc. chem. Ind., 137, 66, 1947.
80. Verfkroniek 275, 26, 1953.
81. W. V. Moore, Metal finish. J. 241, 3, 1957.
82. W. D. May, W. D. P. Smith, C. I. Snow, Trans. Inst. Metal Finishing 369, 34, 1956—57.
83. J. Edwards, Trans. Inst. Metal Finishing 101, 35, 1958.
84. F. Wormwell, D. M. Brasher, J. Iron St. Inst. 129, 162, 1949; 141, 164, 1950; дискуссии — *ibid.*, 299, 165, 1950; D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, J. appl. Chem. 62, 4, 1954; D. M. Brasher, T. J. Nurse, *ibid.*, 96, 9, 1959; Cf. R. C. Bacon, J. J. Smith, F. M. Rugg, Industr. engng. Chem. 161, 40, 1948; J. N. Wanklyn, D. R. Silvester, J. electrochem. Soc. 647, 105, 1958.
85. F. Fancutt, J. C. Hudson, Paint Technology No. 146, 13, 1948; Verfkroniek 221, 26, 1953; H. W. van der Hoeven, *ibid.*, 88, 27, 1954; H. Plomb, *ibid.*, 324, 26, 1953.
86. E. S. Spencer-Timms, J. Electrodep. tech. Soc. 139, 20, 1944—45; Cf. C. E. Richards, J. Soc. chem. Ind., 343 T., 56, 1937; R. E. Mansford, Chem u Ind. (Lond.) 824, 1956.
87. J. G. Kerley, Corrosion 467, 3, 1947.
88. P. Skeggs, J. Electrodep. tech. Soc. 15, 28, 1952.
89. A. R. Heath, Metal finish. J., 145, 1, 1955.
90. S. G. Clarke, J. Electrodep. tech. Soc. 157, 1, 12, 1936—37. K. W. Caulfield, W. E. Hoare, Sheet Metal Ind. 743, 26, 1949; J. Edwards, Trans. Inst. Metal Finishing, 17, 30, 1954; см. также брошюры: «The B. N. F. Jet Test» (British Drug Houses).
91. S. C. Britton, J. Inst. Met. 211, 58, 1936; H. T. Francis, J. electrochem. Soc. 79, 93, 1948; C. F. Waite, Plating, 1245, 40, 1953; C. J. Thwaites, J. Iron St. Inst. 244, 252, 183, 1956; cf. C. T. Kunze, A. R. Willey, J. electrochem. Soc., 354, 99, 1952; W. Katz, Stahl u. Eisen 1101, 75, 1955.
92. E. C. Groesbeck, H. H. Walkup, Bur. Standards J. Res. 785, 12, 1934; O. F. Hudson, J. Inst. Met. 223, 58, 1936; H. Bablik, «Galvanizing», 494 (Spon), 1950; H. Bablik, F. Götzl, E. Nell, Metalloberfläche, A 66, 7, 1953; G. A. Ellinger, W. F. Pauli, T. H. Orem, Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 125, 53, 1953; G. Schikorr, Draht, 217, 5, 1954.
93. H. H. Eginton, J. Electrodep. tech. Soc. 191, 23, 1947—48; G. Howells, Corros. Tech. 1954, 1, 233 (tin); H. F. Beeghly, J. electrochem. Soc. 152 (tin), 97, 1950; W. E. Hoare, J. B. Gustin, Sheet Metal Ind., 1042 (tin), 30, 1955; J. Herenguel, Rev. Metallurg. 36 (zinc), 51, 1954; S. G. Clarke, J. F. Andrew, J. electrodep. tech. Soc. I (cadmium), 22, 1946—47.
94. S. C. Britton, D. G. Michael, Trans. Inst. Metal Finishing, 40, 29, 1952—53; J. Pearson, W. Bullough, J. Iron St. Inst. 376, 160, 1948.
95. H. K. Lutwak, Trans. Inst. Metal Finishing, 349, 29, 1952—53.
96. S. C. Britton, R. M. Angles, J. Iron St. Inst. 358, 168, 1951; K. Wolf, Verfkroniek 57, 27, 1954; A. Brenner, V. D. Morgan, Proc. Amer. Electroplaters Soc. 51, 37, 1950; J. M. Cowan, Electroplating 79, 7, 1954; C. Williams, R. A. F. Hammond, J. Electrodep. tech. Soc. 124, 31, 1954; H. C. Schlaupitz, W. D. Robertson, Plating, 75C, 764, 862, 932, 39, 1952; W. D. May, N. D. P. Smith, C. I. Snow, Trans. Inst. Metal Finishing 369, 34, 1957.
97. W. M. F. Tickle, M. K. Knowles, H. Crystal, Metal finish. J. 377, 1, 1955.
98. H. A. Gardner, Verfkroniek 170, 20, 1947; J. Hoekstra, J. A. W. van Laar, *ibid.*, 13, 25, 1952; Committee Report, *ibid.*, 131, 25, 1952.
99. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 839, 851, 19, 1923—24; L. Kenworthy, J. M. Waldram, J. Inst. Met. 247, 55, 1934.
100. W. P. Digby, The Engineer 219, 254, 159, 1935.
101. F. Canac, C. R. 51, 196, 1933; 1117 199, 1933; 330, 201, 1935.

102. A. J. Freedman, A. Dravnieks, W. B. Hirschmann, R. S. Cheney, Corrosion 89t, 13, 1957; W. L. Denman, *ibid.*, 43t, 13, 1957; W. L. Terrell, W. I. Lewis, *ibid.*, 49t, 12, 1956; G. A. Marsh, E. Schaschl, *ibid.*, 543t, 12, 1956; 155t, 14, 1958.
103. W. L. Denman, C. B. Friedman, Corrosion, 179t, 13, 1957.
104. J. C. Hudson «The Corrosion of Iron and Steel» 158, 175, издание 1940 (Chapman & Hall).
105. J. Iron St. Inst. 463, 477, 482, 158, 1948; B. S. Specification (provisional) 1391 (1947).
106. J. N. Agar, T. P. Hoar, Disc. Faraday Soc. 158, 1, 1947.
107. U. R. Evans, Corrosion, 833t, 13, 1957.
108. F. A. Champion's «Corrosion and Testing Procedure» (Chapman & Hall); F. L. LaQue, «Design and Interpretation of Corrosion Tests».
109. J. Iron St. Inst. 463, 158, 1948; 255, 171, 1952.
110. A. Kutzelnigg, Werkst. u. Korros. 65, 7, 1956.
111. B. Kabanov, R. Burstein, A. Frumkin, Disc. Faraday Soc. 259, 1, 1947.
-

## ГЛАВА XX

### СКОРОСТЬ РОСТА ПЛЕНКИ

#### ВВЕДЕНИЕ

**Два типа полупроводников.** В главе II было показано, что окисная пленка может расти или посредством передвижения катионов через пленку наружу или анионов (особенно ионов кислорода) внутрь. Первый из двух названных механизмов будет реализован в том случае, когда имеются вакантные места катионов, как например в закиси меди, где содержание металла немного меньше, чем это соответствует формуле  $\text{Cu}_2\text{O}$ , и где, можно думать, находится определенное количество ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ), которые будут поддерживать электронейтральность, несмотря на вакантные места катионов; такие окислы называют *p*-полупроводниками. Имеются другие окислы, которые содержат меньше кислорода, чем требуется по формуле; их называют *n*-полупроводниками. В некоторых случаях они содержат вакантные места анионов, и увеличение толщины тогда происходит при передвижении кислорода внутрь. Но в некоторых *n*-полупроводниках их отклонение от стехиометрического состава, вероятно, обязано присутствию избытка катионов, занимающих промежуточные положения, а не вакантным местам анионов. Окись цинка, которая содержит кислорода меньше, чем следует по формуле  $\text{ZnO}$ , обычно рассматривается таким образом, и считают, что пленки окиси цинка растут при передвижении ионов цинка наружу путем промежуточных положений. Следовательно, для практических целей имеются три класса окисных пленок<sup>1</sup>:

1. *p*-полупроводники, которые растут при передвижении катионов наружу, используя вакантные места катионов.

*Пример* — закись меди.

2. *n*-полупроводники, которые растут при передвижении катионов наружу, используя промежуточные места.

*Пример* — окись цинка.

3. *n*-полупроводники, которые утолщаются при передвижении анионов внутрь, используя вакантные места анионов.

*Пример* —  $\alpha$ -окись железа.

Любопытно, что некоторые математические выводы приложимы одинаково ко всем трем классам<sup>2</sup>, так что когда рост пленки контролируется просто

<sup>1</sup> Логически можно ожидать четвертый класс с анионами, передвигающимися внутрь, воспользовавшимися промежуточными местами анионов. В настоящее время нельзя привести ни одного такого примера и, принимая во внимание размер анионов, сомнительно, будет ли открыт хотя бы один.

<sup>2</sup> Однако некоторая разница в поведении *n*- и *p*-окислов отмечается Гримли и Траппеллом [1].

движением вещества через нее, то нет разницы между случаями передвижения катионов наружу и анионов внутрь, пока пленка продолжает утолщаться равномерно и остается неповрежденной. Но, как будет объяснено ниже, направление движения влияет на возникновение условий, которые могут в конечном счете вызвать внезапное разрушение пленки; пока это не происходит, направление движения не отражается на законе роста.

В некоторых пленках, содержащих вакантные места, прохождение вещества через нее зависит от вакансии, заполняемой соседним ионом, передвигающимся в нее и оставляющим, таким образом, новую вакансию, которая заполняется в свою очередь. В результате вакансии движутся через пленку в противоположном направлении к общему движению ионов; для некоторых целей может быть удобно определить величины подвижности для вакансий.

**Беспорядочное тепловое движение и направленное движение под влиянием градиента потенциала.** Ясно, что при высоких температурах тепловое движение вакансий может происходить в твердом блоке окисла. В однородных условиях такое движение происходит бессистемно во всех направлениях. В пленке окисла, прилегающего к металлу, обычно будет существовать градиент, который вызывает предпочтительное движение в одном направлении и позволяет окислению продолжаться, хотя и с убывающей скоростью, с увеличением толщины пленки. Возможны два вида градиента. Если атомы кислорода, адсорбированные снаружи пленки, захватывают электроны от металла вследствие электронного сродства, упомянутого в главе II, то может установиться градиент электрического потенциала с отрицательным зарядом на кислородных ионах и положительным зарядом, оставшимся на металле; благодаря этому будет преобладать движение до известной степени благоприятное для продолжения окисления (т. е. катионы принуждены будут двигаться наружу, а вакансии катионов — внутрь, или анионы кислорода двигаться внутрь, а вакансии анионов — наружу). Если же на наружной поверхности растущей пленки окисла установилось равновесие с кислородом газовой фазы и если равновесие установилось также с металлом у внутренней поверхности, то состав будет различным на обеих поверхностях, так что тогда возникнет градиент концентрации (или точнее градиент химического потенциала), и движение будет происходить в таком направлении, чтобы уменьшить этот градиент. Каждый вид движения вызван в конечном счете одной и той же причиной, и, если скорость роста не контролируется химическими реакциями, протекающими на пограничных поверхностях, движущая сила будет одна и та же в обоих случаях — вопрос, который будет рассмотрен позже. При некоторых обстоятельствах оба типа градиента могут действовать одновременно.

**Подвижность катиона или аниона.** Как уже установлено, рост пленки часто вычисляется одинаково, вне зависимости от того, являются ли движущиеся через пленку частицы катионами или анионами. Но вторичные эффекты могут быть различными. Рассмотрим случай, когда катионы движутся наружу (и их вакансии внутрь). Атомы кислорода адсорбируются на поверхности окисной пленки и, притягивая электроны с металла, превращаются в ионы кислорода (прохождение электронов через пленку в случаях переменной валентности, вероятно, происходит посредством обмена электронов вдоль ионных цепей; так медный ион, получая электрон от соседнего иона, превращает его в медный ион, который может теперь принять электрон от иона позади и так далее). Ионы кислорода могут теперь притягивать катионы металла с наружного слоя окисла в новые места, где они образуют с ионами кислорода дополнительный слой окисла. На местах, раньше занятых этими катионами, остаются вакансии, которые мигрируют внутрь под влиянием градиента электрического или химического потенциала, и могут или а) собраться на промежуточной поверхности металл — окисел, или б) войти в металл и исчезнуть у конца дислокаций (которые или удлиняются,



или сокращаются вследствие этого). Если они накапливаются у промежуточной поверхности, то они могут образовать полости, что показано работами Пфейля (стр. 40) и Даннингтона, Бека и Фонтана (стр. 51) на железе. Такие полости могут уменьшить площадь соприкосновения между металлом и окислом и усложнить этим закон роста. В конечном счете окисление станет ненормально медленным (стр. 758). В другом случае пленка над полостью неожиданно может разрушиться, и внезапно снова начнется быстрое окисление; эти внезапные переломы на кривых отмечены на стр. 50. Возможно также, что полости закрываются при сжатии окисла, как показано Муром [2].

Когда анионы движутся внутрь, образование полостей маловероятно; наоборот, в этом случае часто можно ожидать сжимающих напряжений. Если пленки на железе, состоящие из слоев магнетита и окиси железа, сдираются с металла, они скручиваются в тугие рулоны (стр. 46), указывая на сжимающие напряжения в окиси железа, но не в магнетите. Это подтверждает предположение (возникшее независимо на различном основании), что магнетит растет при передвижении катиона, а окись железа — при передвижении аниона. Сжимающие напряжения в тонкой пленке, вероятно, делают ее более защитной, удерживая атомы необычно близко друг к другу и спрессовывая стенки некоторых трещинок. Когда же пленка достигает определенной толщины, она может разрушиться, что ослабит напряжения, но внезапно усилит скорость окисления.

**Классификация.** В следующих разделах будет показано, как исходя из возможных предположений, таких как: 1) движение ионов через вещество пленки в целом; 2) движение через поры и 3) движение, ограниченное некоторыми частями поверхности — можно вывести простые математические уравнения, большинство из которых было установлено экспериментально. Для упрощения выражений обычно вводятся константы ( $K_1, K_2, K_3 \dots k_1, k_2, k_3$ ), часто без объяснения, так как их смысл будет очевидным; все они представляют константы, которые при установленной температуре независимы от времени. Из других применяемых символов  $A$  и  $a$  являются константами, они вводятся в особых случаях, в то время как  $\theta$  является переменной функцией, зависящей от  $y$ , т. е. толщины пленки.

## ПРОХОЖДЕНИЕ ЧЕРЕЗ ОДНОРОДНОЕ ВЕЩЕСТВО ПЛЕНКИ

**а) Общее уравнение, описывающее переход сквозь однородную пленку.** Допустим, что в данную минуту градиент потенциала по характеру электрический; влияние градиента химического потенциала рассматривается ниже. При условии, что температура и эффективная площадь остаются постоянными, скорость роста пленки будет пропорциональна средней скорости движения типичной вакансии сквозь пленку; она будет уменьшаться с увеличением толщины  $y$ , так как градиент потенциала пропорционален  $1/y$ . Если  $W_a$  обозначает энергию активации, необходимую, чтобы передвинуть ион через энергетический барьер в соседнюю вакансию (так, что вакансия передвигается в положение, прежде занимаемое ионом), то вероятность обладания ионом минимально необходимой энергией будет  $e^{-W_a/kT}$ , где  $k$  константа Больцмана. В отсутствии градиента движение будет одинаково во всех направлениях. Если имеется градиент, пропорциональный  $1/y$ , то вероятность движения в одном направлении повысится до  $e^{(-W_a + K_1/y)/kT}$ , в то время как вероятность движения в противоположном направлении уменьшится до  $e^{(-W_a - K_1/y)/kT}$ . Таким образом, спустя достаточное время, эффективное движение будет пропорционально  $A(e^\theta - e^{-\theta})$ , где  $A = e^{-W_a/kT}$  и  $\theta = K_1/ykT$ .

Скорость роста пропорциональна эффективному движению

$$dy/dt = AK \left[ 1 + \theta + \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{6} + \frac{\theta^4}{24} + \dots \right] - \\ - \left[ 1 - \theta + \frac{\theta^2}{2} - \frac{\theta^3}{6} + \frac{\theta^4}{24} - \dots \right].$$

В двух предельных случаях это общее уравнение может быть заменено более простыми, называемыми простым параболическим и обратным логарифмическим уравнениями. Первое применимо к температурам, достаточно высоким, чтобы обеспечить обычное движение вакансий даже в отсутствие градиента, так что функция градиента скорее направляющая, чем причинная; второе можно ожидать в соответствующих обстоятельствах при температурах достаточно низких, чтобы движение ионов через потенциальные барьеры в отсутствии градиента было почти невозможным.

б) **Простое уравнение параболы, указывающее на контроль процесса скоростью прохождения ионов сквозь пленку при температурах, когда ионы подвижны.** При достаточно высокой температуре  $y$  становится скоро достаточно большими, чтобы пренебречь членами, включающими  $\theta^3$  и с более высокими степенями. Первый и третий члены раскрытого уравнения сокращаются и, пренебрегая четвертым и следующими членами, получаем

$$\frac{dy}{dt} = 2AK\theta = \frac{2AKK_1}{kT} \cdot \frac{1}{y} = \frac{K_2}{y}$$

или

$$\frac{1}{2} y^2 = K_2 t + K_3.$$

Это простое уравнение параболы. В условиях, когда предполагается, что движение обязано только градиенту потенциала, оно указывает только на то, что ток, переносимый ионами, подчиняется закону Ома.

Параболическое уравнение подтверждено практически для всех металлов в соответствующем интервале температур, но оно обычно заменяется одним из логарифмических законов при низких температурах, а иногда прямолинейным законом при высоких температурах; закон параболы может не соблюдаться при низких давлениях кислорода, и процесс описывается обычно сложной параболой. Для некоторых металлов, особенно алюминия, подчинение параболическому закону наблюдается при несколько ограниченных условиях<sup>1</sup>.

в) **Обратное логарифмическое уравнение, указывающее на контроль процесса скоростью прохождения ионов сквозь пленку при температурах, когда нормально ионы неподвижны.** Другой предельный случай общего уравнения наиболее вероятно осуществляется при низкой температуре, особенно в металлах с постоянной валентностью, где вакантные места относительно редки и неподвижны, так что вероятность их передвижения в отсутствии градиента потенциала ничтожна. Движение можно ожидать при большом градиенте потенциала, т. е. когда пленка тонкая, но рост пленки станет исключительно медленным по достижению определенной толщины — точка зрения, подчеркнутая Кабрера и Моттом. В этом случае одним из двух экспоненциальных членов (именно членом, представляющим движение против

<sup>1</sup> Смелзер нашел, что окисление алюминия высокой чистоты (электрополированного) в интервале 400—600°С происходит несколько сложно. После начального состояния, управляемого параболическим законом, окисление замедляется [3]. Другие исследователи сообщают о параболическом законе в интервале 340—400°С и о прямолинейном росте пленки при 500—550°С [4].

градиента потенциала) можно пренебречь, и уравнение примет следующий вид:

$$\frac{dy}{dt} = A'e^{\theta},$$

где  $\theta$  представляет  $K_1/ykT$   
или

$$dt = \frac{1}{A'} e^{-\theta} d\theta \frac{dy}{d\theta},$$

но

$$\frac{d\theta}{dy} = \frac{d}{dy} \cdot \frac{K_1}{kT} \cdot \frac{1}{y} = -\frac{K_1}{kT} y^{-2},$$

так что

$$\frac{dy}{d\theta} = -\frac{kT}{K_1} y^2 = \frac{K_1}{kT} \theta^{-2},$$

$$dt = -\frac{K_1}{A'kT} \theta^{-2} e^{-\theta} d\theta = K_4 \theta^{-2} e^{-\theta} d\theta.$$

Таким образом,  $dt/d\theta$  является производной двух переменных  $\theta^{-2}$  и  $e^{-\theta}$ , из этих двух относительное изменение в  $\theta^{-2}$  при очень малом возрастании  $\theta$  будет мало по сравнению с относительным изменением  $e^{-\theta}$  (под «относительным» изменением подразумевается абсолютное изменение, выраженное как часть начального значения). Так  $\frac{(d/d\theta)\theta^{-2}}{\theta^2}$  является  $-2\theta^{-1}$ ,

в то время как  $\frac{(d/d\theta)e^{-\theta}}{e^{-\theta}}$  является 1. Таким образом, при условии  $\theta \gg 1$ , что имеет место,  $\theta^{-2}$  можно считать приблизительно постоянной и написать  $dt \sim -K_5 e^{-\theta} d\theta$ , где  $K_5$  новая константа.

Не всегда правильно в таких случаях интегрировать от  $t = 0, y = 0$ , даже если опыт начался с металлом, свободным от пленки; в большинстве случаев роста пленки вначале имеются отклонения от уравнения, которому в конце концов рост подчиняется. Надежнее начинать интегрирование при времени  $t_0$ , спустя некоторое время после того, как наступило устойчивое состояние; пусть  $\theta_0$  и  $y_0$  будут обозначать  $\theta$  и  $y$  при  $t = t_0$ . Приблизительно тогда получим

$$t - t_0 = K_5 (e^{-\theta} - e^{-\theta_0})$$

или

$$K_5 e^{-\theta} = t - t_0 + K_5 e^{-\theta_0},$$

$$\begin{aligned} -\theta + \log_e K_5 &= \log_e (t - t_0 + K_5 e^{-\theta_0}) = \log_e \left[ K_5 e^{-\theta_0} \left( \frac{t - t_0}{K_5 e^{-\theta_0}} + 1 \right) \right] = \\ &= K_6 + \log_e [a(t - t_0) + 1], \end{aligned}$$

где  $a$  представляет  $1/K_5 e^{-\theta_0}$  и  $K_6$  представляет  $\log_e K_5 e^{-\theta_0}$ . Следовательно,  $\theta = K_7 - \log [a(t - t_0) + 1]$ , которое становится

$$\frac{1}{y} = K_8 - K_9 \log_e [a(t - t_0) + 1],$$

где  $K_8$  должно быть  $1/y_0$ , так как, когда  $t = t_0$ , последний член равен нулю. Таким образом, мы можем написать

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_0} - K_9 \log_e [a(t - t_0) + 1].$$

Это обратное логарифмическое уравнение. Найдено, что ему удовлетворяет окисление алюминия в сухом кислороде при обычных температурах [5], а также анодное окисление алюминия и циркония [6].

Только что приведенное доказательство обратного логарифмического уравнения было предложено автором [7]. Более раннее доказательство, основанное на допущении наличия контроля скоростью реакции, протекающей на пограничных поверхностях, предложенное Кабрера и Моттом [8], цитируется чаще<sup>1</sup>.

Окисление алюминия, выдержанного в кислороде, где низкая э. д. с. возникает за счет наличия элемента алюминий/кислород, кажется подчиняется тому же закону, что и процесс анодирования, в котором высокая э. д. с. может быть приложена от постороннего источника, что приводит к более толстой пленке. В обоих случаях толщина, при которой практически рост непрерывной пленки прекращается, соответствует  $14,5 \text{ \AA}$  на вольт (в ваннах для анодного окисления может образоваться наружная пористая пленка; этот вопрос рассматривается в главе VII).

г) Более сложное параболическое уравнение, характеризующее частичный контроль процесса химической реакцией. Даже в то время, когда для роста пленки было выдвинуто простое уравнение параболы, оно выполнялось только при особых обстоятельствах, когда окисление контролировалось исключительно скоростью перемещения. В общем же случае должна быть учтена реакция, протекающая на одной или обеих поверхностях раздела. В 1924 г. автор получил более общее уравнение, соединив уравнения, характеризующие соответственно закон действия масс на границе и закон перемещения ионов сквозь пленку. Если для упрощения мы допустим, что кислород движется внутрь через пленку, и его концентрация в избытке против того значения, которое обеспечит равновесие с металлом, соответствует  $C_i$  на внутренней поверхности пленки и  $C_0$  на наружной поверхности, то скорость перемещения будет пропорциональна  $(C_0 - C_i)/y$ , а скорость окисления  $C_i$ .

<sup>1</sup> Кабрера и Мотт утверждают, что часть потенциала действительно падает при преодолении ионами энергетического барьера на поверхности раздела металл — окисел и составляет  $\alpha V/y$ , где  $\alpha$  — расстояние от наиболее удаленного места металла до вершины барьера и  $V$  — напряжение в пленке. Если рост пленки контролируется скоростью, при которой ионы могут пересечь эту поверхность раздела, то надо ожидать уравнения типа  $dy/dt = Ae^B$ , которое ведет к обратному логарифмическому уравнению или по доказательству, приведенному в тексте, или по другому доказательству, предложенному Кабрера и Моттом. Выражение  $\alpha V/y$  допускает, что электрические свойства в пограничном слое те же самые, что в основной массе окисла, но если мы имеем дело с электростатическим полем или с распределением электрокинетического потенциала, включая только омические сопротивления, то может быть сделана поправка на некоторую разницу в свойствах через  $k\alpha V/y$ , где  $k$  — константа независимая от  $V$  или  $y$ ; в этом случае возникает еще уравнение типа  $dy/dt = Ae^B$ . Но подчинение закону Ома будет связано с параболическим ростом пленки, и в данном случае сопротивление пограничного слоя нельзя будет рассматривать как омическое; так что автор затрудняется принять выражение  $\alpha V/y$ . Некоторые другие допущения и доказательства Кабрера — Мотта подвергнуты сомнению Хауффе. При анодировании тантала наличие контроля пограничной реакцией отвергнуто Вермилей, который доказывает, что энергетические барьеры, контролируя ионный ток, располагаются не у поверхности раздела, а в пределах пленки; к подобным заключениям пришел Юнг. Дюалд, изучая анодирование сплавов индий-сурьма, решил, что при высоких полях контроль осуществляется прохождением через пленку, но при низких полях контроль скорости процесса локализуется у поверхности раздела, так как различные грани окисляются с разной скоростью [плоскость {332} в 10 раз быстрее, чем {110} или {332}]. Если разница между скоростью окисления различных плоскостей допускается условно как доказательство контроля промежуточной реакцией, окажется, что окисление алюминия (которое подчиняется обратному логарифмическому закону) не контролируется промежуточной реакцией, так как скорость для различных кристаллических плоскостей одна и та же и во время естественного окисления и при анодировании. Читатель должен ознакомиться с цитируемыми ссылками и составить свое собственное мнение [9]. Ссылки на Кабрера и Мотта и на Ю. Эванса имеются в тексте.

В устойчивом состоянии

$$dy/dt = K_p (C_0 - C_i) y$$

и

$$dy/dt = K_c C_i,$$

где  $K_p$  является физической константой и  $K_c$  — химической константой. Исключение  $C_i$  дает

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K_p K_c C_0}{K_c y + K_p}$$

или

$$\frac{1}{2} K_c y^2 + K_p y = K_p K_c C_0 t + K',$$

проще можно написать

$$K_1 y^2 + K_2 y = K_3 t + K',$$

что приближается к простой параболе, где  $t$  и  $y$  очень малы, и к прямолинейному уравнению, когда они становятся большими.

То же уравнение было получено Фишбеком и Джостом, которые рассмотрели два рода сопротивлений. Одно, характеризующее перенос сквозь пленку, пропорциональное толщине, и другое, характеризующее движение сквозь промежуточную плоскость, независимое от нее. Так что

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{R_1 y + R_2}$$

или

$$\frac{1}{2} R_1 y^2 + R_2 y = K t$$

(аналогия с электрическим сопротивлением осуждалась). Фишбек нашел, что условия уравнения удовлетворяются при действии пара на железо; позже Вагнер и Грюневальд подтвердили это для меди, выдержанной в кислороде при низком давлении. Очевидно, низкие давления кислорода (причем имеется возможность, что молекулы в соответствующем состоянии будут подаваться недостаточно быстро, чтобы пополнить потерю кислорода во время реакции с катионами, проходящими через пленку) вызывают заметное отклонение от простой параболы; это было найдено в ранней работе Уилкинсом и Райдилом. Недавние измерения в Испании, посвященные образованию сульфидных пленок на меди, выдержанной в растворе полисульфида или сульфокарболида, описываются уравнением сложной параболы.

Выше приводилась ссылка на следующие статьи [10].

д) **Уравнение прямой, характеризующее иногда полный контроль роста пленки химической реакцией на поверхности.** Одним предельным случаем закона сложной параболы является закон простой параболы, другим же — закон прямой линии  $dy/dt = K'$  или  $y = K't + K''$ . Это уравнение иногда выполняется для окисления при высоких температурах, особенно в печных атмосферах, где окислители (которыми могут быть двуокись углерода, водяной пар или кислород) присутствуют в ограниченном количестве; здесь движение в газовой фазе, которое должно действовать на скорость пополнения реагентом, необходимым для реакции на наружной поверхности, может влиять и на скорость окисления. Хауффе и Пфейфер, обсуждая окисление железа в смесях окись /двуокись углерода, в условиях, когда состав газовой смеси был выбран таким, чтобы возникала пленка закиси железа без пленки магнетита или окиси железа сверху, отметили, что рост, несомненно, становится параболическим, если пленка стала достаточно толстой, но что очень тонкий лист (0,5 мм) может окислиться насквозь при 900—1000° С, прежде чем обнаружено заметное отклонение от прямолинейного закона; при 850° С — рост параболический [11].

Рост по прямолинейному закону может ожидать на легких металлах с большим удельным объемом, где окисел, занимая меньшее пространство, чем разрушенный металл, будет пористым и незащитным, как установили Пиллинг и Бедуорс в своей классической работе (стр. 43); они действительно получили прямую линию для окисления кальция, но сомнительно, являются ли эти факты одинаково простыми для всех легких металлов. В некотором случае благодаря выделяющейся теплоте трудно поддерживать температуру постоянной. Дальнейшие усложнения вносятся быстрым превращением окисла в гидроокись или карбонат со следами воды или двуокиси углерода, а также летучестью некоторых окислов.

Даже в тех случаях, когда рост прямолинеен, невероятно, что он действительно представляет константу скорости химической реакции. Данн и Уилкинс указывают на то, что даже в металлах, которые образуют пористые окислы, около металла останется тонкий слой окисла постоянной толщины в состоянии растяжения, но без трещин (будучи связанным с металлом), и что постоянная скорость может характеризовать движение частиц сквозь этот слой постоянной толщины [12].

Но следует заметить, что отклонение от параболического закона (в исключительных случаях дающее прямолинейный рост) может произойти и у тяжелых металлов при высоких температурах, если окисная пленка, растрескиваясь, отслаивается от металла. При изучении окисления никеля высокой чистоты Гульбрensen и Андрю наблюдали заметное отклонение от параболического роста выше  $1000^{\circ}\text{C}$ , которое они приписали недостаточному сцеплению окислы с металлом [13].

Если окисление никеля, как указывается в главе II, при высоких температурах частично обязано передвижению кислорода внутрь, то возникшие напряжения, очевидность которых указывается на стр. 46, отвечают за растрескивание пленки, когда достигнута достаточная толщина; если же окисление всецело происходит за счет движения катионов наружу, то полости, оставшиеся под пленкой, приведут к плохому сцеплению.

Окисление вольфрама подчиняется прямолинейному закону при высоком давлении кислорода между  $600^{\circ}$  и  $850^{\circ}\text{C}$ , но выше  $850^{\circ}\text{C}$  окисел сублимирует, что может объяснить наблюдаемое отклонение от линейной скорости. Вблизи краев холоднорезанного листа отмечается более быстрое окисление со значительным шелушением; материал расслаивается на тонкие пластины, каждая из которых состоит из металлического вольфрама, окруженного окислом, и в результате этого окисление по мере увеличения поверхности повышается неравномерно [14].

Ясно, что уравнение сложной параболы становится эквивалентным уравнению прямой при малых толщинах ( $R_{1y} \ll R_2$ ) и простому закону параболы при больших толщинах ( $R_{1y} \gg R_2$ ). Таким образом, легко понять результаты Бенара, который, изучая окисление железа при  $1000^{\circ}\text{C}$ , получил кривую, которая после неопределенной формы вначале стала в течение двух минут прямой, но к концу приобрела форму параболы [15].

е) **Прямое логарифмическое уравнение, характеризующее контроль процесса перемещением электронов (противоположное ионному).** До сих пор допускали, что электроны могут двигаться сквозь окисную пленку так свободно, как происходит перемещение того реагента, который движется медленно и контролирует скорость процесса. При низких температурах, особенно в металлах с постоянной валентностью, это наблюдается не всегда. Нормальная проводимость окисла часто удивительно велика при высокой температуре, но становится очень небольшой при низких температурах, и мы должны обсудить, не имеется ли какого-нибудь другого механизма переноса электронов. Случалось, что электрики долго не могли объяснить тот факт, что ток, протекающий между двумя пластинами металла, покрытыми тонкой пленкой, но спрессованными между собой, при низких температурах

значительно выше, чем это вычислено из «проводимости» вещества пленки. Обычно это приписывают туннельному эффекту, связанному с тем обстоятельством, что электроны, рассматриваемые как малые частицы, также обладают свойствами волнового движения. Этот «двойственный характер», обнаруживаемый электронами, заставляет рассмотреть поведение, которое обычно несвойственно материальным частицам<sup>1</sup>. Например, материальная частица массы  $m$ , продвигаясь к энергетическому барьеру, преодолеет его только тогда, если кинетическая энергия ( $E = \frac{1}{2}mv^2$ , где  $v$  является компонентой скорости в направлении, нормальном к барьеру) больше, чем повышение потенциальной энергии у вершины барьера. В случае электрона имеется небольшая вероятность прохождения через барьер, даже если  $E$  меньше, чем увеличение потенциальной энергии, но вероятность уменьшается с шириной барьера  $y$ . Для прямоугольного барьера формы

число электронов, проходящих сквозь него, дается выражением  $e^{-4\pi y \sqrt{2m(\phi-E)}/h}$ , где  $\phi$  — высота барьера и  $h$  — постоянная Планка. Если скорость окисления пленки контролируется скоростью, с которой электроны могут пройти через нее, то

$$dy/dt = K_1 e^{-K_2 y},$$

где  $K_2$  представляет  $4\pi \sqrt{(\phi-E)2m}/h$

или

$$e^{+K_2 y} dy = K_1 dt;$$

интегрирование дает

$$e^{K_2 y} - 1 = K_1 K_2 t,$$

принимая (вероятно это здесь допустимо), что закон выполнялся с самого начала и что металл вначале был свободен от пленки ( $y = 0$ , когда  $t = 0$ ). При этих условиях:

$$e^{K_2 y} = K_1 K_2 t + 1$$

или

$$y = \frac{1}{K_2} \log_e (K_1 K_2 t + 1)$$

обычно пишут

$$y = K \log_{10} (at + 1),$$

где  $a$  имеет размерность [время]<sup>-1</sup>. Скорость роста здесь должна почти не зависеть от температуры.

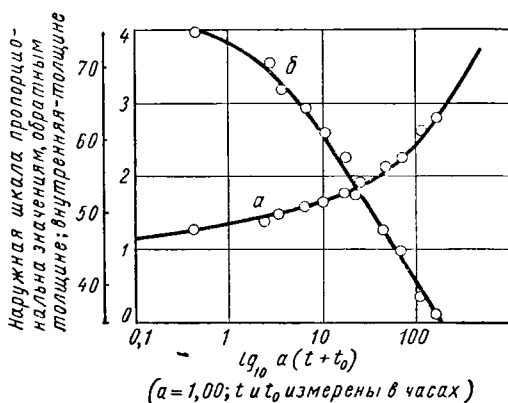
Доказательство, предложенное выше, является сверх упрощенным, так как барьер фактически не будет прямоугольным, но, за исключением очень слабых электронных токов, как считает Холм, внесенная ошибка не будет серьезной. Дальнейшая информация может быть получена в книгах Холма [16].

Полученное соотношение называется прямым логарифмическим уравнением. Оно проверено также на более толстых пленках, когда туннельный эффект не может оказывать влияния; возможные механизмы, приводящие к нему, обсуждаются на стр. 756, 759<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Свет, который обычно рассматривается как волновое движение, но обладает некоторыми свойствами малых частиц, проявляет аналогичную неправильность. Если две параллельных стеклянных пластинки помещены на расстоянии порядка длины волны света, который падает под таким углом, что согласно классической оптике он должен быть вполне отражен, то часть его передается через вторую пластинку, хотя никакой передачи не произойдет, если эта вторая пластинка удалена.

<sup>2</sup> Другой вывод прямого логарифмического уравнения, отличный от предложенного Кабрера и Моттом, связывающий контроль с химической адсорбцией, предложен Ландсбергом [17].

Механизм туннельного эффекта роста пленки был предложен Моттом в 1939 г. Он критиковался Льютменом по нескольким мотивам. Например, предсказывается, что логарифмический рост должен быть совсем независимым от температуры, но, кажется, это противоречит действительным фактам. Однако теория туннельного эффекта недавно была восстановлена в новой форме Хауффе и Ильшнером, которые показали, что так как уравнения для прохождения электрона и для прохождения ионов различны, то кривые в основном будут пересекаться. Теперь скорость окисления, контролируемая каким-либо процессом, медленнее, и если пересечение происходит в экспериментально доступной точке, то скорость



Фиг. 143. Окисление алюминия во влажном кислороде. Кривой *a* на ординате соответствует толщина, кривой *b* величины, обратные толщине (Харт).

выполненном в лаборатории автора, было получено подтверждение. Харт изучал окисление алюминия во влажном кислороде и нашел, что процесс определенным образом подчиняется обратному закону в последние стадии и не подчиняется ему в ранние стадии, где измерения, хотя и ограниченные в количестве, согласовались с прямым логарифмическим законом. Результаты Харта показаны на фиг. 143; кажется, они доказывают рост согласно (1) прямому логарифмическому закону при очень малых толщинах и (2) обратному логарифмическому закону при больших толщинах. Арчер недавно нашел, что окисление кремния и германия, выдержанных в «комнатной атмосфере», подчиняется прямому логарифмическому уравнению. Он назвал его уравнением Еловича. Следующие статьи рекомендуются для изучения [18].

При детальных исследованиях цинка Вернон, Айкرويد и Страуд получили кривые, которые удовлетворяют условиям прямого логарифмического уравнения. Автор, который имел привилегию рассматривать первоначальные диаграммы исследователей Тэдингтона, согласен, что, объективно говоря, они представляют уравнение, наиболее соответствующее экспериментальным данным. Не исключены другие возможности и это неудивительно, потому что, как указано ниже, каждое из уравнений логарифмического закона может при некоторых обстоятельствах служить приближением к другому; поэтому возможно будущая работа покажет, что цинк удовлетворяет прямому закону для очень тонких пленок и обратному закону для пленок более толстых, но для этого в настоящее время нет экспериментального подтверждения. Мур и Ли нашли, что логарифмический закон уступает место закону парабола выше  $370^\circ \text{C}$  [19].

роста может начать контролироваться не скоростью прохождения электрона в очень ранней стадии, а скоростью прохождения иона при немного большей толщине; следовательно, надо ожидать подчинение прямому логарифмическому закону при очень маленькой толщине и обратному закону при немного большей толщине.

Когда теоретическое предсказание было опубликовано, то ссылались на экспериментальную работу Шейбле по окислению никеля при  $200^\circ \text{C}$  как хороший пример прямого логарифмического роста пленок толщиной до  $18 \text{ \AA}$ , но экспериментально переход от прямого закона к обратному не был доказан. Однако вскоре после этого в исследовании Харта,



Недавняя работа по гафнию показывает, что выше интервала 350—710° С прямой логарифмический закон удовлетворяется в начальные стадии роста, и он становится параболическим в последние стадии; выше интервала 900—1200° С преобладает закон прямой линии [20].

ж) **Кубическое уравнение**, представляющее вероятно, **п е р е х о д н о е** **с о с т о я н и е**. Если в системе экспериментальных величин  $\log y$  наносится против  $\log t$ , то часто получается прямая линия. Это неизбежно, если уравнение является простым степенным законом  $y^n = kt$ ; в случае параболы, где  $n = 2$ , наклон прямой, полученный, когда  $y$  нанесен против  $t$  в двойной логарифмической шкале, будет  $1/2$ , но это будет только в случае, если можно пренебречь константой интегрирования  $k'$  полного уравнения  $y^2 = kt + k'$ . Допуская, что  $k'$  можно пренебречь, наклон будет мерой защитного характера пленки; чем выше значение  $n$ , тем более сложно приостанавливается окисление. Основное уравнение (стр. 747) обеспечит возможность получения значений  $n$  до 2, хотя по мере приближения обратного логарифмического закона точки, нанесенные в двойной логарифмической шкале, не будут больше ложиться на прямую линию. При условиях, когда защитная способность больше, чем предсказывает закон параболы, мы можем получить выше предельных границ экспериментального времени значения  $y$ , близкие к 3; такие случаи обычно описывают «кубическим уравнением». Лучшие установленные примеры относятся к металлам, подобным цирконию и титану, но в некоторых из опубликованных работ  $n$  не соответствует точно 3; в отдельных случаях  $n$  может изменяться от 2,7 до 3,3.

Уанклин отмечает, что во многих статьях по цирконию уравнение пишется  $y = Kt^n$ ,  $n$  является обратным «обычному»  $n$ ; это упрощает немного положение, получая наклон кривой в двойной логарифмической шкале равным  $n$  вместо  $1/n$ . Но  $K$  изменяется, и при вычислении энергии активации необходимо применять «обычное»  $n$ . Он сообщает, что некоторые авторы, изучавшие окисление циркония, утверждают, что окисление идет по параболическому закону, а другие — по кубическому уравнению при значениях  $n$  в пределах от 2,0 до 3,5 для различных условий, соединяя, таким образом, кубическую и параболическую области [21].

Некоторые авторитетные специалисты считают, что окисление металлической меди подчиняется кубическому закону при некоторых условиях, но Миллс (стр. 777) не мог найти доказательства для этого. При окислении закиси меди до окиси Хауффе и Кофштад получили числа, которые наиболее удовлетворительно отвечают кубическому уравнению; более новая работа по окислению циркония показывает точное согласие с кубическим законом.

Многие авторитетные специалисты склонны рассматривать случаи, когда экспериментальные факты удобно выражаются кубическим уравнением, как промежуточный вид общего уравнения, где  $n$  оказывается равным примерно 3. Такого взгляда придерживается Уанклин, которого поддерживают Дуглас и Зайзее [22].

Некоторые авторы, объясняя экспериментальные факты, допускают, что окисление происходит одновременно по двум различным уравнениям, в то время как другие полагают, что кубический закон достаточно хорошо доказан и не нуждается в особом механизме. Были предложены, по крайней мере, четыре таких механизма, которые читатель может изучить и сравнить. К этому вопросу относятся следующие статьи [23].

## ДВИЖЕНИЕ ЧЕРЕЗ ПОРЫ

**Введение.** При относительно низких температурах движением через решетку окисла можно пренебречь, исключая очень тонкие пленки, где высокое электрическое поле помогает движению ионов. Однако нет причин исключать возможность движения через отдельные поры, которые могут суще-

ствовать: 1) вдоль линий, где встречаются три зерна; 2) вдоль линий беспорядочных атомов, которые могут появиться в местах, где пересекаются две плоскости скольжения; 3) вдоль осей винтовых дислокаций или 4) вдоль линий, представляющих дислокации; слово «пора» может быть применено, чтобы включить какую-нибудь линию, вдоль которой может происходить движение при температурах слишком низких для теплового движения внутри тела или зерна. Если пора достаточно просторна, чтобы вместить молекулы кислорода, то может произойти свежее окисление металла у основания пор, но в большинстве случаев оно будет с течением времени закупоривать поры. Соседние поры (может быть в действительности линии беспорядка) могут еще допустить движение ионов, и если механизм окисления зависит от движения кислородных ионов внутрь, то поры могут быть закрыты возникающим сжатием при условии, что окисел металла занимает больший объем, чем разрушенный металл. Даже если рост пленки обязан движению катионов наружу, то имеется возможность такого движения, когда ионы переносятся в положение, где пора, бывшая ранее в активном состоянии, становится блокированной. Таким образом, возможно, что  $N$  — число пор на единицу площади, будет уменьшаться по мере того, как  $W$  — количество кислорода, абсорбированное на единицу площади, повышается, и, по-видимому, в отсутствие усложняющих факторов  $dN$  будет пропорционально  $dW$ . То, что и цинк, и медь при некоторых состояниях поверхности имеют область температуры, выше которой скорость коррозии уменьшается с повышением температуры, как показано Верноном и Ластманом, подтверждает, что происходит блокирование пор (или что-нибудь эквивалентное); подъем температуры должен вызвать повышенное движение атомов (или ионов), и мы можем только заключить, что это движение как-то препятствует окислению, вместо того, чтобы способствовать ему. Экспериментальное доказательство понижения скорости окисления с повышением температуры в случае цинка дано Верноном и другими [24].

Требуют рассмотрения два отдельных случая. Можно допустить или то, что свежий окисел блокирует только пору, в которой он образовался, или же возможность того, что возникшие сжимающие напряжения блокируют смежные поры. Эти два случая (самоблокада и взаимная блокада) ведут к двум различным уравнениям.

з) Асимптотическое уравнение, характеризующее самоблокировку пор. Если скорость поглощения кислорода определяется числом пор, остающимся еще открытым, так что

$$dW/dt = k_1 N,$$

и если, как уже говорилось,

$$-dN = k_2 dW;$$

$$-\frac{dN}{dt} = -\frac{dW}{dt} \frac{dN}{dW} = k_1 k_2 N = k_3 N;$$

$$\frac{1}{N} dN = -k_3 dt;$$

$$\log_e (N/N_0) = k_3 t,$$

где  $N_0$  — значение  $N$  при  $t = 0$  или  $N/N_0 = e^{-k_3 t}$ .

$$\frac{dW}{dt} = k_4 e^{-k_3 t};$$

$$W = k_4 (1 - e^{-k_3 t}),$$

принимая, что  $W = 0$ , когда  $t = 0$ .

Это подлинно асимптотическое уравнение, так как  $W$  никогда не сможет превысить  $k_1$ , как бы ни возрастало  $t$ .

Иногда думали, что алюминиевые сплавы, выдержанные на открытом воздухе, подчиняются этому закону и что ущерб, наносимый коррозией, приостанавливается, так что имеется некоторая величина потерь вследствие коррозии, которая никогда не превышает, каким бы длинным ни был период выдержки. Но американские испытания на открытом воздухе показали, что скорость коррозии, которая сначала быстро уменьшается, к концу становится постоянной и имеет небольшую величину, которой практически можно, вероятно, пренебречь [25].

и) **Прямое логарифмическое уравнение**, характеризующее взаимное блокирование пор. Если сжимающее напряжение в одной поре распространяет давление на соседние поры, то возможно, что некоторые из них будут заблокированы; при рассмотрении влияния  $dW$  на  $-dN$ , мы принимаем во внимание величину  $N$ , так как это решит, сколько пор находится в пределах эффективного расстояния от первой поры. Таким образом,

$$-dN = k_2 N dW \text{ или } \log_e (N/N_0) = -k_2 W.$$

Так что, как и раньше, если поглощение кислорода определяется числом пор

$$\frac{dW}{dt} = -k_1 N = k_3 e^{-k_2 W},$$

мы имеем

$$e^{+k_2 W} dW = k_3 dt,$$

которое дает, принимая, что металл вначале свободен от окисла и что уравнение удовлетворяет условиям  $t = 0$ ,  $W = 0$ ,

$$k_3 t = \frac{1}{k_2} (e^{k_2 W} - 1).$$

Последнее уравнение может быть выражено через

$$Kt + 1 = e^{k_2 W}$$

или

$$k_2 W = \log_e (Kt + 1).$$

Обычно оно записывается в виде

$$W = K' \log_{10} (at + 1).$$

Это прямое логарифмическое уравнение уже приведено на стр. 753; ниже указывается, что иногда оно описывает кривые, подобные асимптотическому уравнению и обратные логарифмическому, но оно не является настоящей асимптотой, так как невозможно говорить о величине  $W$ , которая никогда не будет превышена, как бы велико ни сделать  $t$ .

Найдено, что логарифмическому закону удовлетворяет процесс окисления железа и меди (стр. 34) при более низких температурах, чем интервал, выше которого процесс удовлетворяется параболическим законом. Согласие между результатами различных работников, на первый взгляд, неполно и, кроме того, имеются некоторые различия в отношении толкования, хотя, вероятно, результаты и мнения в действительности не противоречивы. Вернон, Каллан, Клус и Нерс (стр. 58), работая со шлифованным железом, показали, что выше  $200^\circ \text{C}$  при окислении образуется окисная пленка, свободная от металла, так как увеличение веса образца соответствует весу кислорода в пленке, полученному снятием пленки иодидным методом; ниже  $200^\circ \text{C}$  два измерения не совпадают, указывая на проникновение кислорода внутрь. Закон роста, который выше  $200^\circ \text{C}$  соответствует параболическому, ниже  $200^\circ \text{C}$  внезапно переходил в логарифмический. Вернон и его сотруд-

ники заключили, что параболический закон представляет рост однородной пленки, в то время как логарифмический закон представляет проникновение внутрь. Дейвис, Эванс и Эйгар на железе в прокатанном состоянии (нешлифованное) после обработки окисленной поверхности водородом обнаружили, что переход от параболического к логарифмическому закону происходит несколько выше  $300^{\circ}\text{C}$ , и было очевидно, что окисление, начавшись в слабых местах, распространяется под пленкой в сторону, а не внутрь. Небольшая разница между результатами, полученными в Теддингтоне и Кембридже, несомненно, обязана различным методам подготовки поверхности. Может быть уместно упомянуть работу Паидасси при высоких температурах; он обнаружил различное поведение, смотря по тому, нагревался ли образец при  $700^{\circ}\text{C}$  в атмосфере водорода и охлаждался до температуры опыта или же нагревался до этой температуры на воздухе [26].

Можно объяснить причину перехода одного закона к другому. При относительно высоких температурах, когда возможна атомная перестройка, какие-нибудь поры (слабые места в пленке, обязанные беспорядку) быстро залечатся, но это не остановит окисления, так как при таких температурах может наблюдаться прохождение через решетку окисла, что приведет к росту по параболическому закону. При низких температурах прохождение через основную часть пленки невозможно, но залечивание слабых мест атомной перестройкой будет происходить медленнее. Однако, возможно, что при расширении, во время превращения металла в окисел, закроются смежные пути просачивания, и это приведет к логарифмическому закону, как уже указано <sup>1</sup>.

Читатель может изучить экспериментальные статьи и обдумать различные объяснения [28].

#### УСЛОВИЯ, КОГДА ТОЛЬКО ЧАСТЬ ПЛОЩАДИ УЧАСТВУЕТ В РОСТЕ ПЛЕНКИ

к) **Новый логарифмический закон**, представляющий влияние полостей или несовершенств. Даже если вначале вся окисная пленка способна пропускать ионы (или вакансии), то со временем площадь, доступная для такой передачи, может уменьшиться; это может случиться, когда вакансии (или переменные частички окисла некоторой легирующей составляющей) собираются ниже основной пленки у поверхности раздела металл — окисел. Так как пленка утолщается дальше неравномерно, то окисление лучше представить увеличением веса на единицу площади ( $W$ ).

Вакансия катиона, мигрируя внутрь, может или остаться на промежуточной поверхности металл — окисел, или перейти в металл и прикрепиться к дислокации, или пройти через металл (если это лист) и соединиться с полостью на дальней стороне, как показано в экспериментах Даннингтона, Бека и Фонтана (стр. 50). Вакансии, оставаясь на поверхности раздела, могут собираться, образуя полости и уменьшая этим доступную для передачи площадь до  $\phi$  части ее первоначальной величины ( $\phi < 1$ ), так что  $dW/dt$  уменьшится с  $k_8 dy/dt$  до  $k_8 \phi dy/dt$ , где  $dy/dt$  представляет скорость роста на местах, где полости не образовались, и  $k_8$  представляет отношение веса единицы площади к толщине. Вероятность, что вакансии могут

<sup>1</sup> Исследование в Теддингтоне показывает, что подобный закон роста остается в силе при утолщении образовавшихся на воздухе пленок на железе, погруженном после выдержки на воздухе в раствор хромата. Если пренебречь начальным периодом, который увеличивается с длительностью предварительной выдержки на воздухе, то количество хрома, входящего в пленку, повышается со временем, согласно уравнению

$$Q = V \log (at \mp 1),$$

где величина  $a$  равна приблизительно 1,0, когда время выражено в минутах. Экспериментальные данные и кривые можно найти в работе [27].

удерживаться на промежуточной поверхности, возможно, пропорциональна числу доступных мест, так что

$$-d\phi = k_9 \phi dW$$

или

$$\log_e \phi = -k_9 W + k_{10},$$

полагая

$$\phi = k_{11} e^{-k_9 W},$$

так что

$$dW/dt = k_8 \phi dy/dt = k_{12} t^{-1/2} e^{-k_9 W},$$

принимая, что  $y$  уменьшается согласно закону параболы.

Таким образом,

$$e^{+k_9 W} dW = k_{12} t^{-1/2} dt$$

или

$$e^{k_9 W} = 2k_9 k_{12} t^{1/2} + 1,$$

допуская, что отношение остается в силе от  $t = 0$ ,  $W = 0$ .

Мы получаем

$$k_9 W = \log_e [K (t^{1/2} + 1/K)],$$

которое может быть написано

$$W = k' \log_e [a (t^{1/2} + k'')].$$

Если  $1/K \ll t^{1/2}$ , получаем

$$k_9 W = \log_e (K^2 t)^{1/2},$$

которое можно записать в виде

$$W = \frac{1}{2k_9} \log_e (K^2 t),$$

и если  $K^2 t \gg 1$ , то оно неотлично от прямого логарифмического уравнения раздела (и). Возможно, что некоторые случаи после установления прямого логарифмического уравнения экспериментально объяснимы образованием полостей. Однако нет причины, почему  $1/K$  должно быть всегда мало, и Миллс, изучая окисление меди, получил результаты, несовместимые с прямым логарифмическим законом, но согласующиеся с новым соотношением

$$W = k' \log_e a (t^{1/2} + k'').$$

Подробности опытов описаны Миллсом и Ю. Эвансом [29]. Теоретические взгляды на образование полостей под пленками обсуждаются Дривниксом и Мак-Дональдом [30].

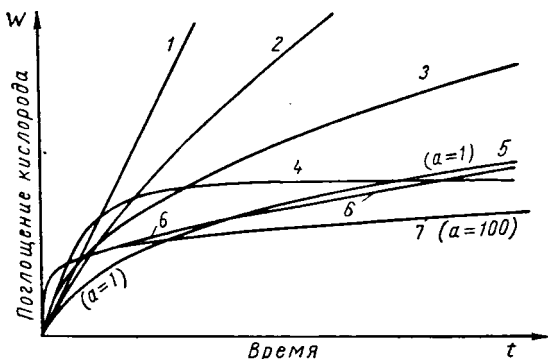
Влияние частичек окислов второго металла, собирающихся у основной промежуточной поверхности металл — окисел, должно иметь такой же эффект. Хорошо известная работа Портевэн, Прэте и Жоливе (стр. 64), выполненная с железоалюминиевыми сплавами, где с увеличением содержания алюминия наблюдается все увеличивающееся отклонение от закона параболы, что, вероятно, может быть объяснено, исходя из этих позиций.

л) **Уравнения, характеризующие боковой рост пленки.** Хотя в большинстве случаев по всей металлической поверхности быстро образуется совершенно непрерывная пленка двухмерного окисла, образование трехмерных кристаллов заметной толщины может потребовать иногда значительной энергии, но если они уже образовались, то могут распространяться вбок по поверхности. Экспериментальные примеры часто относятся к низким давлениям; прекрасные микрофотографии окисленного железа, полученные Бардолль и Бенаром, Гульбрансеном, Мак Милланом и Андрию, показывают, что форма зародышей кристаллов окислов связана с кристаллической структурой металла, так что их ориентировка меняется от зерна к зерну. Следующие статьи заслуживают изучения [31].

Боковой рост пленки можно распознать по форме вогнутой кривой, направленной вверх (когда  $W$  — ордината, а  $t$  — абсциса). Простейшие доказательства законов роста пленок зависят от статистических методов и рассматриваются в главе XXII. Там показано (стр. 893), что для пленок, которые растут благодаря постоянной скорости распространения вещества кругами из зародыша, который появляется самопроизвольно в момент времени  $t = 0$ , часть площади, покрывая за время  $t$ , составляет  $(1 - e^{-kt^2})$ ; если же зародыш появляется спорадически и оставляет промежутки на беспрестанно уменьшающейся непокрытой части, то покрываемая часть составляет  $(1 - e^{-kt^3})$ . Если окисление, начавшись в одной точке, продолжается с постоянной скоростью, так что  $dw/dt$  пропорционально непокрытой площади, то мы имеем  $dw/dt = k'(1 - e^{-kt^n})$ , где  $n$  равняется 2 или 3; так что мы получаем сначала вогнутую, направленную вверх, кривую, но в конце она переходит в прямую. Если скорость роста пленки уменьшается по закону параболы, то кривая может сначала быть вогнутой и направленной вверх, а к концу — выпуклой, направленной вверх.

Хотя на практике окисел не распространяется кругами, но общая форма кривых должна это отметить. Кривые, которые являются вогнутыми, направленными почти вверх, вначале получены на меди при низких давлениях Блумером и Вагнером и Грюнвальдом. Кривые для меди Тайликота главным образом сигмовидные, вогнутые, направленные вверх вначале и параболические на поздних стадиях. Дейвисом, Эвансом и Эйгаром (стр. 758) было найдено, что кривая, характеризующая рост магнетитового слоя, который возникает под слоем окиси железа, — вогнутая и направлена вверх; считается, что это происходит вследствие распространения магнетита в стороны. Слой окиси железа имел различные окраски в зависимости от того, возникал ли он под магнетитом или металлом.

Ранее доказательство Блумера наличия вогнутой идущей вверх кривой было опубликовано только в 1945 г. в статье Бангема [32].



Фиг. 144. Общие формы кривых (скорость окисления — время), соответствующие различным уравнениям (вид может меняться в зависимости от соотношения между константами):

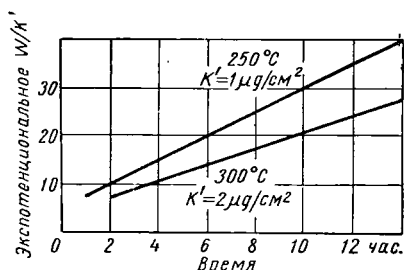
1 — прямолинейная; 2 — сложно-параболическая; 3 — простая параболическая; 4 — асимптотическая; 5 — прямая логарифмическая; 6 — обратная логарифмическая; 7 — прямая логарифмическая.

#### СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ УРАВНЕНИЯМИ РОСТА

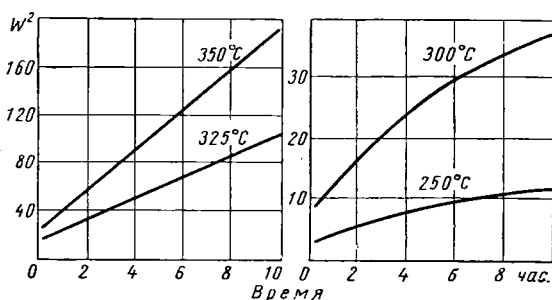
Анализ кривых. Форма кривых, подчиняющихся различным уравнениям, представлена на фиг. 144, но эти очертания могут сильно меняться в зависимости от относительных значений констант. Чтобы подчеркнуть это, были проведены две кривые, каждая из которых описывалась прямым логарифмическим уравнением; одна соответствует значению  $a=1$ , а другая —  $a=100$ ; значения  $K$  были выбраны в обоих случаях так, чтобы кривые были достаточно близки друг к другу для удобства сравнения. Следует отметить, что одна из них идет очень близко к обратной логарифмической кривой в ранних стадиях, в то время как другая — в поздней стадии. Ни обратная логарифмическая кривая, ни прямая логарифмическая кривая с  $a=1$  в пределах диаграммы к горизонтальной оси не стремятся асимптотически приблизиться.

Рост пленки, описываемый прямолинейной кривой, имеет ограниченное значение для практики; металл, который окисляется по прямолинейному закону при тщательно проведенном лабораторном испытании в строго изотермических условиях, в эксплуатации может окисляться по кривой с ускорением (вогнутая, направленная вверх) благодаря подъему температуры, когда условия были необычайно благоприятны для отвода тепла.

Описание экспериментальной кривой каким-либо определенным уравнением требует некоторого внимания. Можно рассмотреть случай, когда скорость окисления определяется по увеличению веса  $w$ . Признаком подчинения простому параболическому закону  $w^2 = kt + k'$  будет прямая линия, полученная в условиях, когда на одной ординате наносится  $w^2$ , а на другой  $t$



Фиг. 145. Кривые окисления при 250 и 300° С в логарифмических координатах (Дейвис, Ю. Эванс и Эйгар) \*.



Фиг. 146. Параболические кривые окисления железа, указывающие на прямолинейное соотношение между  $W^2$  и  $t$  при 325° и 350° С (Дейвис, Эванс, Эйгар) \*.

она не обязательно проходит через начало координат, так как  $k'$  не может не приниматься во внимание. Если  $k'$  мало,  $w$  можно нанести против  $t/w$ , и это также служит доказательством для сложной параболы:

$$K_1 w^2 = K_2 w = K_3 t.$$

Подчинение роста прямому логарифмическому закону  $w = K \log_e (at + 1)$  может быть подтверждено тем обстоятельством, что существует такое значение  $K$ , при котором прямые линии получаются при нанесении  $e^{w/K}$  против  $t$ . Подчинение обратному логарифмическому закону требует, чтобы имелось значение  $K$ , при котором прямая линия получается, когда  $e^{-1/Kw}$  нанесено против  $t$ . Может быть предложена и иная методика определения закона роста. Прямой логарифмический закон может наблюдаться в случае, когда существует значение  $a$ , которое дает прямую линию, когда  $\log (at + 1)$  нанесен против  $w$ . Фиг. 145 и 146, взятые из статьи Дейвиса, Эванса и Эйгара (стр. 758), ясно показывают, что процесс окисления железа описывается логарифмическим законом при 250 и 300° С и параболическим при 325 и 350° С.

**Родство между прямым и обратным логарифмическим законами.** Доказательства в пользу такого родства возникли, когда кривые, подчиняющиеся прямому и обратному логарифмическим законам, были получены очень схожими по виду. Однако при других значениях констант сходство становится значительно меньшим, как показывают результаты исследования окисления алюминия во влажном кислороде, полученные Хартом (фиг. 143, стр. 754); вопрос требует объяснения. Следующее доказательство обязано главным образом Ильшнеру (частное сообщение).

Если мы напишем обратное логарифмическое уравнение

$$\frac{1}{y} = K_8 - K_9 \log_e [a(t - t_0) + 1]$$

\* На фиг. 145, 146 и 147  $w$  представляет содержание кислорода в пленке  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{мм/см}^2$ .

и рассмотрим интервал времени, где  $t$  велико по сравнению с  $t_0$ , а также с  $1/a$ , то получим

$$\frac{1}{y} \sim K_8 - K_9 \log_e at,$$

так что

$$y \sim \frac{\frac{1}{K_8}}{1 - \frac{K_9}{K_8} \log_e at}.$$

Для интервала, где

$$|\log_e at| \ll \frac{K_9}{K_8},$$

имеем

$$y \sim \frac{1}{K_8} \left( 1 + \frac{K_9}{K_8} \log_e at \right),$$

так что обратное логарифмическое уравнение стало похожим на прямое логарифмическое уравнение.

**Родство между прямым логарифмическим уравнением и асимптотическим уравнением.** При других обстоятельствах асимптотическое уравнение становится похожим на прямое логарифмическое уравнение. Это видно, если написать уравнения  $W = k_1 (1 - e^{-k_2 t})$  и  $W = k_1 \log_e (kt + 1)$  в раскрытой форме:

$$W = k_1 \left[ k_2 t + \frac{1}{2} k_2^2 t^2 + \frac{1}{6} k_2^3 t^3 - \frac{1}{24} k_2^4 t^4 + \dots \right];$$

$$W = k_1 \left[ k_2 t - \frac{1}{2} k_2^2 t^2 + \frac{1}{3} k_2^3 t^3 - \frac{1}{4} k_2^4 t^4 + \dots \right].$$

Ясно, что при значениях  $t$ , достаточно малых для того, чтобы третьим и последними членами можно было пренебречь, оба уравнения экспериментально становятся неразличимыми [33].

Это является другой причиной, почему по кратковременным испытаниям трудно судить, имеется ли или нет некоторое предельное значение для окисления, которое никогда не превышает, как бы долго не продолжался эксперимент (сравним стр. 479).

**Способ выражения законов роста пленок.** Прямой и обратный логарифмический законы описываются в литературе по-разному. Некоторые уравнения вызывают возражения. Уравнение

$$y = K \log (t + 1)$$

не корректно, так как  $t$  и 1 имеют различные размерности, и уравнение дает кривые разных форм в зависимости от выбранной единицы времени. Его нужно записать в следующем виде:

$$y = K \log (at + 1),$$

где  $a$  имеет размерности (время)<sup>-1</sup>. Может оказаться, что  $a$  примет численное значение, близкое к 1,0, когда принята некоторая особая единица времени, но это не оправдывает исключение члена  $a$ .

В случаях, когда  $at \gg 1$ , форма  $y = K \log at$  становится оправданной; но как будто неразумно упрощать ее дальше до  $y = K' + K \log t$ , где  $K'$  представляет  $K \log a$ , хотя это не изменит вид кривой с выбором единицы времени, так как если выбрана большая единица времени, то  $\log a$  увеличивается в такой же степени, в какой  $\log t$  понижается.

**Возможность протекания процесса по нескольким механизмам одновременно.** Термин «логарифмические законы» употреблен в главе II, чтобы предусмотреть три закона: прямой логарифмический, обратный логарифмический и асимптотический; как было показано ниже при ограниченных промежутках времени, три уравнения могут дать кривые, которые эксперимен-



тально не различаются. Они все являются низкотемпературными законами, применимыми в тех случаях, когда случайное тепловое движение ионов в пределах решетки окисла так мало, что передвижение через пленку может произойти только другими путями. Обратный логарифмический закон выполняется, если это движение обязано только ионам, передвигаемым через решетку, благодаря высокому градиенту электрического потенциала, который существует, когда пленка очень тонка. Асимптотический закон выполняется, если движение происходит через поры, число которых постепенно уменьшается, благодаря самоблокаде. Прямой логарифмический закон выполняется, если принять, что закупорка поры ведет к блокировке смежных пор, т. е., что имеется взаимная блокада. На практике может еще наблюдаться некоторое движение через решетку, когда значительным становится движение пор и самоблокада и взаимная блокада способствуют уменьшению числа пор со временем. Таким образом, соотношения между  $W$  и  $t$  могут не описываться тремя уравнениями, но так как экспериментально часто трудно провести различие между тремя уравнениями в отдельности, то еще труднее проанализировать смешанное уравнение, чтобы определить, по какому из трех механизмов совершается процесс. Это, кажется, оправдывает объединение трех уравнений в главе II под единым заголовком «логарифмические законы».

**Ограничения в подчинении различным законам роста.** Если простой закон параболы  $dy/dt = k/y$  удовлетворяется на образце, первоначально свободном от пленки, с самого начала (когда  $y = 0$ ), то начальное значение  $dy/dt$  должно быть бесконечным. Но реакции на границе фаз не могут идти с бесконечной скоростью, так что фактически какой-нибудь случай параболического окисления, который начался на поверхности, свободной от пленки, должен описываться «смешанным» уравнением, хотя в некоторых случаях начальная, почти прямая, часть кривой может быть так мала, что не поддается экспериментальному наблюдению.

Нет математического обоснования тому, что прямое логарифмическое и экспоненциальное уравнение не должны удовлетворяться с момента, когда  $t = 0$ ,  $y = 0$ , хотя некоторые физические объяснения, предложенные для этого, кажется, пригодны только в условиях, когда уже существует непрерывная однородная пленка. Возникает вопрос, имеет ли силу обратное логарифмическое уравнение, выраженное в форме

$$1/y = 1/y_0 - K_9 \log_e [a(t - t_0) + 1]$$

при очень высоких и очень низких значениях  $t$ . То, что оно в действительности не выполняется во влажных условиях для очень тонких пленок алюминия, было показано измерениями Харта. Было предложено физическое объяснение, основанное на идеях Хауффе и Ильшнера (стр. 753).

Но допущение, что уравнение имеет силу с самого низкого значения  $t$ , не является математической нелепостью. Если действительность включает  $t = 1/a$ , то мы можем выбрать  $1/a$  как значение для  $t_0$  (произвольная точка, от которой мы уславливаемся измерять все наше время); уравнение тогда сокращается до  $1/y = 1/y_0 - K_9 \log_e at$  и очевидно, что для очень малых значений  $t$  логарифмический член становится большой отрицательной величиной, так что  $1/y_0$  можно пренебречь; тогда  $1/y$  становится большой положительной величиной и очевидно, что  $y$  стремится к 0, так же как и  $t$  стремится к 0. Удовлетворение уравнению с самого начала с математической точки зрения не является невозможным для исходной поверхности, свободной от пленки, хотя к этому могут быть физические возражения.

Наоборот, нет выхода из того положения, что уравнение теряет свою силу при очень больших значениях  $t$ , так как при конечном значении  $t$  логарифмический член станет равным  $1/y_0$ , делая  $y$  бесконечным; за этой точкой  $1/y$  становится отрицательной величиной, что не имеет физического

смысла. Эта несостоятельность закона должна проявиться, несмотря на принятое алгебраическое доказательство. Слабое место в доказательстве, изложенном на стр. 749, совершенно очевидно. Все зависит от того, что  $\theta$  велико по сравнению с единицей, т. е.  $y$  мало по сравнению с  $k_1/kT$ . Как только это допущение перестает быть законным, весь довод нарушается. Это обстоятельство должны иметь в виду те, которые применяют обратный логарифмический закон на практике как асимптотический, приводя доводы, что через достаточно длительный промежуток времени  $dy/dt$  станет малым настолько, чтобы удовлетворить разумным требованиям. Если эти требования выполнены до того, как только что упомянутое допущение становится незаконным, то обратное логарифмическое соотношение правильно рассматривать равнозначным асимптотическому закону; если нет, то допущение может привести к неправильным заключениям.

**Защитный характер пленок, подчиняющихся различным законам роста.** Параболическое уравнение иногда рассматривается как признак возникновения «защитной» пленки и, несомненно, что металл, который окисляется по параболической кривой, более устойчив, чем металл, который окисляется по прямолинейному закону. В самом деле, низкое значение константы параболы для предлагаемой рабочей температуры может оправдать выбор металла для практического применения при этой температуре. Но если при данной толщине пленки скорость окисления, скажем, в 10 раз больше максимальной величины, считающейся удовлетворительной, то необходимо (при условиях подчинения параболическому закону) ждать пока пленка не станет в 10 раз толще ее настоящей величины, прежде чем условия станут подходящими; но так как толстые пленки склонны к растрескиванию, то практически полного удовлетворения нельзя достигнуть. Наоборот, когда выполняется один из логарифмических законов, то относительно небольшое увеличение толщины (может быть 10 Å) может вызвать поразительное понижение скорости окисления. Это одна из причин, почему введение легирующих элементов, которые вызывают появление новой фазы у основания пленки и, таким образом, приводят к отклонению от параболического роста в пользу почти логарифмического роста, может быть более полезным, чем добавки, которые, растворяясь в веществе пленки, уменьшают число дефектов и, таким образом, снижают величину константы скорости, не изменяя закона роста<sup>1</sup>.

**Состояние современных знаний.** Теоретические доводы, исходящие из различных предпосылок, привели нас без специальных предположений к сумме уравнений. Остальные могут быть выведены, принимая в расчет другие возможности, такие как образование пространственных зарядов, что интересует многих авторов. Почти все уравнения получили экспериментальное подтверждение иногда после того, как они были выведены математически. Однако, остается много разумных предпосылок, которые еще не использованы как отправные моменты для теоретического предсказания; если экспериментаторы получают иногда результаты, которые не соответствуют опубликованным уравнениям, то это не должно оправдывать недоверия к теоретическим рассуждениям. Наоборот, соответствие между экспериментом и теорией было большей частью поразительным; примеры согласия между

<sup>1</sup> Уанклин указывает на то, что это может быть одним из путей рассмотрения теории «энергии-сжатия» Хадла. Если увеличивать энергетический барьер для ионного движения, то мы поднимаем температуру, при которой логарифмический рост уступает место параболическому росту. Это может иметь большее значение, чем уменьшение числа дефектов по принципу Хауффе. Он также устанавливает, что в уравнении  $dy/dt = Ae^{-Q/kT}$  уменьшение числа дефектов влияет на  $A$ , но повышение энергии сжатия влияет на  $Q$  и может быть эффективнее. В связи с предположением Уанклина уместно вспомнить, что при окислении железа в Теддингтоне на шлифованных образцах переход от логарифмического закона роста к параболическому наблюдался при 200°, в то время как в Кембридже на образцах, очищенных в токе водорода, этот переход наблюдался приблизительно при 300° (стр. 773).

вычисленными и наблюдаемыми значениями для параболического закона роста собраны Вагнером (табл. 28, стр. 770). В других случаях дальнейшая работа (математическая и экспериментальная) будет необходима, пока не выяснится ситуация, но нет причин, почему теория и практика вполне не согласовались бы.

Настоящее положение можно попытаться суммировать следующим образом:

1. Когда скорость окисления определяется исключительно движением через пленку, без контроля процесса пограничной реакцией и без изменения эффективной площади, получается общее уравнение с двумя предельными случаями:

- а) при высоких температурах, когда движение в отсутствие градиента потенциала, вызывающего лишь направленное движение, должно быть свободным, мы получаем простой закон параболы;
- б) при низких температурах, когда в отсутствие градиента потенциала движения нет, мы получаем обратный логарифмический закон.

2. Прочие контролирующие факторы изменяют эти уравнения:

- а) частичный контроль реакцией на границе заменяет простой закон параболы на более сложный параболический закон;
- б) полный контроль реакцией на границе (или движением через целый слой постоянной толщины под пористой пленкой) дает прямой линейный закон;
- в) контроль за счет переноса электронов, вместо переноса вещества, заменяет обратный логарифмический закон прямым логарифмическим законом.

3. Если движение осуществляется не через решетку вещества пленки, а через поры, которые стремятся блокироваться по мере утолщения пленки, тогда:

- а) когда поры самоблокируются, мы можем ожидать асимптотический закон;
- б) когда поры взаимно блокируются, мы можем возвратиться к прямому логарифмическому закону.

4. Если эффективная площадь изменяется со временем, то будут следующие изменения:

- а) когда у основания пленки скопляются полости (или, может быть, частицы второй окисной фазы), мы получаем новый логарифмический закон, по отношению к которому прямой логарифмический закон является особым случаем;
- б) когда трехмерное окисление начинается у зародыша и распространяется наружу, мы получаем выпуклые кривые, направленные вверх в ранней стадии, и часто вогнутые, направленные вверх в поздней стадии.

Случаи, когда сплав образует более одной фазы в растущей пленке, рассмотрены Вагнером; эти результаты заслуживают изучения [34].

Нужно отметить, что незначительные факторы влияют на подчинение процесса тому или иному закону роста. Долгое время трудно было согласовать утверждения, сделанные различными заслуживающими доверия наблюдателями, относительно поведения меди при окислении. Явное расхождение, вероятно, обязано разнице в содержаниях малых добавок или в методах подготовки поверхности. В работе Лоберга и Вольштейна говорится, что существенной является обработка прокаткой; они установили, что после небольших обжати при прокатке окисление сначала подчиняется экспоненциальному закону, а позже параболическому; после сильного обжатия пара-

болический закон хорошо выполняется с самого начала, и то же самое справедливо для материала, который был рекристаллизован после прокатки [35].

Приводились доводы, что открытие Пфедферкорна тонких иглообразных отростков окисла делает абсурдным существование математических теорий, так как они не учитывают это явление; те, кто выдвигает такие доводы, вероятно, чувствуют некоторое удовлетворение, так как это, несомненно, доставляет удобный предлог не изучать утомительной математики. Однако вес окисла, заключающегося в этих крайне тонких отростках, может быть чрезвычайно мал и сомнительно, чтобы пренебрежение ими повлияло на экспериментальные данные; кроме того, даже в случае, если вес отростков сравним с весом пленки, то из этого не следует, что они будут изменять закон роста.

Если мы имеем дело с окислом, который растет благодаря передвижению частиц наружу в области температуры, где действителен закон параболы, то закон непременно останется тем же, даже если отростки были приняты в расчет. Отростки образуются преимущественно в местах, где линия несовершенной структуры (может быть линейная дислокация) проникает в пленку, так что катионы движутся быстро наружу вдоль этой линии и по достижении наружного конца пленки превращаются в окисел, передвигаясь наружу в виде тонкого столбика окисла, образовавшегося раньше. Скорость окисления вследствие такого движения будет  $\alpha k_e/y$ , где  $\alpha$  — (малая) доля всей площади, имеющей необходимую несовершенную структуру, и  $k_e$  — (ненормальное высокое) значение константы параболы, соответствующее несовершенной структуре. Скорость окисления по всей поверхности будет  $(1 - \alpha) k_m/y$ , где  $k_m$  является значением (низшим) постоянной параболы, соответствующей плотной пленке. Таким образом,

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\alpha k_e}{y} + \frac{(1 - \alpha) k_m}{y},$$

которое является обычной формой  $dy/dt = K/y$ . Закон, следовательно, не меняется.

Это не будет справедливо для всех законов роста или всех форм наружного роста, и теоретик коррозий, конечно, надлежит знать все результаты, которые получают его коллеги в лаборатории. В настоящее время, кажется, нет необходимости вводить принципиально новые изменения в нашу систему представлений о кинетике окисления; этого взгляда придерживается также Хауффе [36].

**Вычисление числового значения константы скорости.** Невозможно, исходя из теоретических представлений, вычислить значение констант, входящих во все различные уравнения; но в случае закона параболы  $dy/dt = K_2/y$  значение  $K_2$  поддается вычислению с учетом подвижности или коэффициента диффузии движущихся частиц. В ранней статье Вагнер выполнил это для случая окисления меди. Он начал с предположения, что частицы движутся частью под влиянием градиента электрического потенциала и частью под влиянием градиента химического потенциала<sup>1</sup>.

**Метод, основанный на концепции наличия влияния исключительно электрического градиента.** Хор и Прайс получили вагнеровское выражение для  $K_2$ , приняв, что градиент является чисто электрическим; это допущение не строго и его законность оспаривалась. Однако их доказательство настолько проще, чем доказательство Вагнера, что полезно узнать условия, при которых их допущение не приводит к ошибке.

<sup>1</sup> Уравнения Бардина, Браттайна и Шоклей допускают, что оба типа градиентов способствуют движению почти одинаково; они утверждают, что «влияние электростатического поля в окисле заключается в удвоении тока, ожидаемого только от диффузии». Они ссылаются на окисление меди в воздухе приблизительно при 1000° С. Вероятно, этот взгляд теперь широко не поддерживается, но время может еще подтвердить его [38].

Имеется существенная разница между движениями под действием двух видов градиента. Градиент электрического потенциала, наложенный на пленку постоянного состава, создает движение в одном направлении, понижая энергию, требуемую ионом для преодоления барьера в этом направлении, и повышая энергию, требуемую для прохождения в обратном направлении. Градиент химического потенциала, наложенный на пленку в отсутствие электрического поля, повышает число ионов, которые могут двигаться в одном направлении, уменьшая число ионов, способных двигаться в другом направлении, так что получится практически движение в первом направлении. Однако при окислении движущая сила, а также энергия, рассеиваемая в виде тепла, будут одинаковы независимо от того, происходит ли движение частиц под влиянием градиента электрического потенциала, градиента химического потенциала или обоих вместе.

**Обоснование метода.** Рассмотрим некоторое число бус, нанизанных, на вертикальные струны, не имеющие трения. Бусинка, сброшенная сверху, упадет с ускорением  $g$ , и внизу ее кинетическая энергия превратится в тепловую, равную  $mgh$ , где  $m$  — масса бусинки и  $h$  — высота струны. Теперь предположим, что струны (еще не имеющие трения) горизонтальны, так что сила тяжести не действует, но наложено магнитное поле, которое сообщает бусам ускорение (они магнитны), равное  $g$ ; снова теплота, вызванная ударом на расстоянии  $h$ , будет  $mgh$ . Если мы наклоним струну иотрегулируем поле таким образом, чтобы ускорение (теперь частично вследствие силы тяжести и частично магнетизма) было равно  $g$ , то образующаяся теплота остается равной  $mgh$ .

Теперь предположим, что мы окружаем струну вязкой жидкостью, так что, исключая начальное состояние, ускорения не имеется, так как скорость бусинки такова, что теплота, возникающая при преодолении сопротивления вязкой среды, точно уравнивает потерю потенциальной энергии по мере того, как бусинка движется через поле. Это условие выполняется лишь при одном значении скорости, так как сопротивление вязкой среды увеличивается со скоростью и (для данной вязкости жидкости) предельная достигнутая скорость будет одинакова. При этом предполагается, что вся энергия, равная  $mgh$ , превращенная в тепло, если мы пренебрегаем начальными стадиями, во время которых имеется ускорение, одинакова во всех случаях. Не имеет значения, обязано ли передвижение гравитационному полю или магнитному, или обоим вместе; в самом деле, утверждение останется правильным, даже если поля нет совсем и бусы приведены в движение посредством микроскопических моторов, движущих винтовые пропеллеры со скоростью, отрегулированной таким образом, чтобы мощность была равна  $mgh$ .

Тот же принцип будет применим к частицам, пересекающим окисную пленку. Чтобы создать необходимое приращение толщины, все число частиц, которое должно пересекать пленку, и все изменение энергии будут одинаковы, зависит ли движение вперед от градиента электрического потенциала, химического потенциала или обоих вместе. Средняя достигнутая скорость должна быть приблизительно одинаковой во всех случаях, приняв некоторые допущения, установленные ниже, и это заключение не становится недействительным из-за того, что градиент химического потенциала не является «полем» в настоящем смысле слова. Предполагается, что 1) начальными стадиями и всеми изменениями, включенными в термин «реакция на границе» можно пренебречь, 2) силы сопротивления независимы от природы поля; этого может и не быть, если частицы обладают дипольными моментами и формой, сильно отличающейся от сферической, так что при очень высоком поле будут возникать различные сопротивления в зависимости от движущих сил. На практике этого не может случиться с частицами и теми напряжениями поля, которые наблюдаются в условиях, когда окисление происходит по про-

стому параболическому закону; пренебрежение начальным ускорением также допустимо, так как в случаях, когда условия на границе определяют контроль, простая парабола должна быть заменена сложной параболой.

Таким образом, для изучаемых условий взгляды Хора и Прайса являются, по-видимому, правильной основой для вычисления константы роста. Прочие условия требуют более детального рассмотрения. Особенное внимание необходимо уделить существованию слоев, в которых анионы и катионы не присутствуют в эквивалентных количествах, образуя, таким образом, пространственный заряд; такие слои могут возникнуть на границах толстых пленок, а тонкие пленки они могут охватить целиком [39].

**Вычисление константы скорости с помощью электрических величин.** Метод Хора и Прайса ценен тем, что он объясняет, каким образом сопротивление прохождению ионов или электронов может ограничить окисление. Особенностью роста пленки является то, что требуется оба вида частиц: 1) прохождение электронов через пленку и также 2) прохождение катионов или анионов, или и тех и других. Нет необходимости в том, чтобы оба типа ионов пересекали бы пленку, но если они пересекают ее, то оба переносят ток; они объединяются и не мешают один другому, так как, хотя они движутся в противоположных направлениях, они несут противоположные заряды. Положение совершенно аналогично первичному электрическому элементу с клеммами, соединенными проволокой. Ионы переносятся через электролит, а электроны — через проволоку; если разорвать проволоку и остановить движение электронов, то движение ионов через элемент также прекратится; если вылить электролит и прекратить перенос ионов, то движение электронов через проволоку снова прекратится. Здесь мы имеем два сопротивления, соединенных последовательно: внутреннее, или ионное сопротивление ( $R_i$ ), и наружное, или электронное сопротивление ( $R_e$ ), общее сопротивление будет  $R_i + R_e$ .

Подобным же образом при росте пленки, если движение электронов прекратится, то движение ионов также прекратится, и наоборот; здесь снова мы должны суммировать ионное и электронное сопротивления, чтобы получить общее сопротивление.

Удельной проводимостью  $k$  окисла является ток, который протекает через куб со стороной, равной 1 см, когда к противоположным граням приложено напряжение 1 в. В наиболее общем случае электроны, катионы и анионы — все могут вносить свой вклад в общий ток в пропорциях, определяемых тремя числами переноса:  $n_E$ ,  $n_C$  и  $n_A$ , где  $n_E + n_C + n_A = 1$ . Удельная электронная проводимость равна  $n_E k$ , а удельная ионная проводимость —  $(n_C + n_A) k$ . Электронное сопротивление  $R_e$  пленки площадью  $A$  см<sup>2</sup> и толщиной  $y$  см будет  $\frac{y}{An_E k}$ , в то время как ионное сопротивление  $R_i$  будет  $\frac{y}{A(n_C + n_A)k}$ . Таким образом,

$$R_e + R_i = \frac{y}{Ak} \left( \frac{1}{n_E} + \frac{1}{n_C + n_A} \right) = \frac{y}{Akn_E(n_C + n_A)},$$

так как  $n_E + n_C + n_A = 1$ . По закону Фарадея  $dy/dt = \frac{JI}{FAD}$ , где  $J$  — эквивалентный вес окисла;  $D$  — его плотность,  $F$  — число Фарадея и  $I$  — протекающий ток.

По закону Ома

$$I = \frac{E}{R_e + R_i} = E A k n_E (n_C + n_A) \frac{1}{y}.$$

Отсюда

$$\frac{dy}{dt} = \frac{E J k n_E (n_C + n_A)}{D F} \cdot \frac{1}{y}.$$

Таким образом, в уравнении параболы  $dy/dt = K_2/y$  константа скорости  $K_2$ , выраженная посредством электрических величин, равняется  $EJkn_E(n_C + n_A)/DF$  [40].

Если электроны проходят через пленку очень легко, так что  $n_E$  близко к единице, и если все ионное движение обязано катионам ( $n_C \gg n_A$ ), то выражение для  $K$  становится равным  $Jkn_CE/DF$ . Эти условия выполняются для закиси меди при  $1000^\circ \text{C}$  и, так как э. д. с. элемента медь/кислород была определена раньше Тредуэллом, а значение  $n_C$  — Дюнвальдом и Вагнером, то после некоторых поправок на давление кислорода можно вычислить значение  $K$ , определяемое по уравнению

$$d\eta/dt = K/y,$$

где  $\eta$  — вес окисла, выраженный количеством эквивалентов на  $\text{см}^2$ . Вагнер получил, таким образом, результаты, которые хорошо согласуются со значением, определенным Фейткнехтом; вычисленное значение было равно  $6 \times 10^{-9}$ , а экспериментально найденное  $7 \times 10^{-9}$ . Следующие работы имеют отношение к рассматриваемому вопросу [41].

В случаях, когда э. д. с. элемента металл/кислород не измерялось непосредственно, она может быть вычислена из изменения свободной энергии, которая равна  $\xi EF$ , где  $\xi$  — валентное число.

Часто легче измерить коэффициент самодиффузии, чем число переноса, и если активности металла в пленке у внутренней и наружной поверхностей в условиях равновесия с металлической и газовой фазой обозначены через  $a_i$  и  $a_0$ , то «рациональная константа скорости»  $K_r$  (количество эквивалентов, проходящих каждую секунду через  $1 \text{ см}^2$  пленки при толщине, равной  $1 \text{ см}$ ) может быть получена из формулы Вагнера. Эта формула, которая действительна только, когда  $n_E$  близко к единице, имеет следующий вид:

$$K_r = C \int_{a_0}^{a_i} (D_{C^*} + bD_{A^*}) d \log a,$$

где  $C$  — концентрация металлических и неметаллических ионов, выраженная в эквивалентах на  $\text{см}^3$ ,  $b$  — соотношение валентностей анионов и катионов (пренебрегая знаками), в то время как  $D_{C^*}$  и  $D_{A^*}$  — коэффициенты самодиффузии катиона и аниона соответственно. Для пленки толщиной  $y$  число проходящих эквивалентов будет  $K_r/y$ , которое, конечно, много выше, чем  $K_r$ , так как  $y$  мало по сравнению с  $1 \text{ см}$  \*.

**Сравнения между вычисленными и наблюдаемыми величинами.** Табл. 28, предложенная Вагнером, показывает замечательное совпадение между вычисленными и наблюдаемыми значениями константы рациональной скорости  $K_r$ .

Химмель, Мел и Берченалл, измеряя самодиффузию радиоактивными методами подтвердили механизм Вагнера, получив хорошее совпадение между наблюдаемыми и вычисленными значениями констант, не только для роста окисла на металлической основе, но также для превращения одного окисла в другой, например вюстита в магнетит [42].

При рассмотрении совпадения между вычисленными и наблюдаемыми значениями читатель должен обратить внимание на то, что здесь не было произвольных допущений в выборе значения

\* Хауффе подчеркивает необходимость правильного применения коэффициентов самодиффузии. Когда мы имеем слой полупроводника  $p$  типа, тогда необходимо определять коэффициенты самодиффузии катионов в том слое, который находится в равновесии с коррозионной атмосферой при том же давлении, как и при окислении. В другом случае, когда мы имеем слой полупроводника  $n$  типа, определение коэффициента самодиффузии правильно, когда другая фаза не является коррозионно-активным газом, но металлом или сплавом.

Вычисленные и наблюдаемые значения констант рациональной скорости окисления, выраженные в эквивалентах  $\text{см}^{-1} \text{сек}^{-1}$   
(Вагнер «Движение атомов» 1951, стр. 153, Американское общество испытания металлов)

Реакция	Температура в °C	Давление в ат	Константы	
			вычисленные	наблюдаемые
$2\text{Ag} + \text{S} = \text{Ag}_2\text{S}$	220	—	2 до $4 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$
$\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{J}_2 = \text{CuJ}$	195	—	$3,8 \times 10^{-10}$	$3,4 \times 10^{-10}$
$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 = \text{AgBr}$	200	—	$2,7 \times 10^{-11}$	$3,8 \times 10^{-11}$
$2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	1000	$8,3 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-9}$	$6,2 \times 10^{-9}$
$2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	1000	$1,5 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-9}$	$4,5 \times 10^{-9}$
$2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	1000	$2,3 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-9}$
$2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	1000	$3,0 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-9}$

какой-нибудь величины, использованной в вычислениях. Если бы рассматриваемый механизм был неправильным, то не было бы повода ожидать, что наблюдаемые и вычисленные значения будут иметь один и тот же порядок (см. стр. 703).

**Кинетика окисления металла, образующего два или больше окисных слоя.** Обработка результатов для случаев, когда во время окисления появляются два слоя, сложна, несмотря на то, что бывает, что один из них по сравнению с другим может считаться очень пористым; Пиллинг и Бедуорс предполагали, что в случае окисления меди можно не обращать внимания на влияние наружного слоя окиси меди и что движение частиц через внутренний слой закиси меди контролировало скорость процесса окисления. Это могло быть верным для условий их работы, но было много расхождений при распространении этих взглядов на более общие случаи окисления; больше всех из металлов обсуждался кобальт. Читатели должны познакомиться со взглядами различных авторов [43].

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

**Энергия активации.** Если  $W_a$  — энергия, необходимая, чтобы частица перешла из одного положения с минимальной энергией через энергетический барьер в следующее положение, то вероятность приобретения частицей такой энергии определяется выражением  $e^{-W_a/kT}$ . Это в общем случае применимо к ионам, переходящим с одной стороны решетки окисла к следующей. Если константа в параболическом законе пропорциональна  $e^{-W_a/kT}$ , то ее логарифм, нанесенный против  $1/T$ , должен дать прямую линию. Если движение через окисел зависит от вакантных мест решетки, то необходима энергия, чтобы образовать вакансию, и энергия, чтобы смежный ион дви-



гался в нее, но так как концентрация частиц, обладающих необходимой энергией, в каждом случае описывается с помощью выражения  $e^{-W/RT}$ , то мы можем еще ожидать<sup>1</sup> прямолинейного соотношения между  $\log K_2$  и  $1/T$ . Из наклона прямой можно вычислить энергию активации процесса окисления, но имеется некоторое расхождение в вопросе о физическом смысле, приписываемом числу, полученному таким образом. Некоторые рассматривают его как работу, необходимую, чтобы вызвать достаточный беспорядок в решетке, чтобы частица могла перейти из одного состояния с низкой энергией в другое.

Изменение свободной энергии  $\Delta W$  можно разделить на  $\Delta H + T\Delta S$ , где  $\Delta H$  — теплота, а  $\Delta S$  — энтропия. Такой прием широко применяется теми, кто интересуется кинетикой химических реакций в растворе или в газовой фазе. Старый метод Аррениуса, заключающийся в определении скорости реакции через  $Ae^{-W/RT}$ , где  $A$  зависит от числа столкновений молекул, а  $e^{-W/RT}$  есть вероятность того, что энергия будет достаточна, чтобы столкновение привело к взаимодействию, не объясняет удовлетворительно все случаи, и форма написания  $e^{-W/RT}$  в виде  $e^{\Delta S/R}e^{-\Delta H/RT}$  была найдена полезной многими физико-химиками, но не всеми.

Молиун-Хьюз пишет: «Трудно понять, что, кроме некоторого единообразия в изображении, выиграно этим выбором. Тем более, что среди работников в области кинетики нет общего мнения о значении термина «энтропия активации» [44].

Понятие об «энтропии активации» широко применялось в дискуссиях по кинетике окисления и, как бы не соглашался читатель с Молиун-Хьюз, он принужден ознакомиться с системой обозначений, хотя бы только из-за того, что найдет в таблицах много числовых данных, приведенных в этой системе.

Гульбрансен и Андрю выражают параболическую константу скорости, включенную в уравнение, описывающее окисление никеля, следующим образом:

$$K(p_0^{1/2}) e^{\frac{\Delta S^0/3 + \Delta S^*}{R}} e^{-\frac{(\Delta H^0/3 + \Delta H^*)}{RT}},$$

где  $\Delta S^0/3$  и  $\Delta H^0/3$  представляют энтропию и теплоту образования вакансии, в то время как  $\Delta S^*$  и  $\Delta H^*$  представляют энтропию активации и теплоту активации для диффузии.  $K$  соответствует  $\frac{2}{4^{1/2}} \gamma \nu a^2 \Omega N$ , где  $\gamma$  является константой, зависящей от геометрии барьера;  $\nu$  — частота вибрации в соответствующем направлении;  $a$  — расстояние между сторонами;  $\Omega$  — объем образовавшегося окисла на ион и  $N$  — число ионов на  $см^3$ .

Часто энтропия активации отрицательна — вопрос имеет практическое значение в связи с влиянием температуры на скорость окисления. Значение этих отрицательных величин рассматривалось различными путями Гульбрансеном и Муром. Последний предложил совокупность значений  $\Delta H^*$  и  $\Delta S^*$ , представленных в табл. 29. Надо отметить, что цирконий появляется в двух разделах. Интересующиеся вопросами теплоты реакций и энтропией должны познакомиться с указанными статьями [45].

<sup>1</sup> Если энергия активации, необходимая для образования вакансии равна  $W_f$ , а для передвижения смежного иона в вакансию  $W_m$ , то отдельные вероятности смешанных случаев пропорциональны  $e^{-W_f/kT}$  и  $e^{-W_m/kT}$  соответственно, так что вероятность обоих смешанных случаев, наблюдаемых в пределах данного отрезка времени, будет пропорциональна произведению  $e^{(W_f+W_m)/kT}$ . При этом всегда допускается, что обе вероятности не находятся в соответствии. Если в параболическом законе константа  $K_2$  пропорциональна этому выражению, тогда  $\log K_2$ , нанесенный против  $1/T$ , даст прямую линию.

\* Отрицательное значение  $\Delta S^*$ , конечно, не должно обозначать, что окисление понижается с повышением температуры, так как это происходит по экспоненте.

Теплоты и энтропии активации (В. Мур)

	При температуре в °С	$\Delta H^*$	$\Delta S^*$
<b><i>p</i>-тип окислов с вакансиями катионов</b>			
Cu   Cu <sub>2</sub> O	800—1000	33,8**	+0,5**
Ni   NiO	500—1000	34,7	—17,0
Co   CoO	700—1000	36,3	—10,0
Fe   FeO   Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	700—950	22,4	+ 8,6
V   V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400—600	30,7	— 7,2
Mo-MoO <sub>2</sub>	350—450	36,5	+ 0,5
<b><i>n</i>-тип окислов с промежуточным металлом</b>			
Zn   ZnO	360—400	28,5	—22,6
Al   Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350—450	21,4	—28,6
Be   BeO	750—950	50,3***	—7,5***
Cr   Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700—900	66,3	+12,0
Zr   ZrO <sub>2</sub>	500—900	32,0	—7,1
W   WO <sub>3</sub>	400—500	45,7	+11,0
Ta   Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	250—450	27,4	—11,0
<b><i>n</i>-тип окислов с вакансиями анионов</b>			
Zr   ZrO <sub>2</sub>	200—425	16,8	—27,3
Ti   TiO <sub>2</sub>	350—600	24,3	—22,8

\*\* Однако Валанси решил, что  $\Delta S^*$  отрицательно, а именно:  $-0,3$ ; его значения для  $\Delta H^*$  равно 35,5.

\*\*\* Это цифры Кубиччиотти, Гульбрансен, и Андрю определили  $\Delta H^* = 59,5$  и  $\Delta S^* = -3,4$ .

В последние годы пытались вложить физический смысл в термин «энтропия активации». Понятие применялось для истолкования важного исследования по окислению магния при 350—600° С. В сухом кислороде результаты согласуются с представлением, указывающим на то, что самая тонкая окисная пленка (возможно растянутая и непрерывная) является защитной, но по достижении определенной толщины она растрескивается и трещины распространяются вниз на некоторое расстояние от металла. Благодаря этому скорость окисления почти внезапно повышается и затем остается постоянной, поскольку теперь окисление контролируется прохождением частиц через нерастрескивающийся слой постоянной толщины (см. стр. 44). Через некоторое время наступает второе ускорение, связанное с распространением трещин в металле, который заметно летуч и начинает гореть в газовой фазе. В присутствии влаги период индукции, который наблюдается до наступления излома на кривой (при котором скорость окисления повышается до постоянного значения), сокращается, а скорость, соответствующая этому прямолинейному участку кривой, повышается. Вода, вероятно, превращает  $O^{2-}$ -ионы в  $OH^-$ -ионы, и, чтобы сохранить электрическую нейтральность, вместо половины катионов должны появиться вакансии, искажая, таким образом, структуру и уменьшая значение энергии активации  $E$  в выражении  $Ae^{-E/RT}$ . Так как  $E$  находится в показателе, то можно было ожидать, что это сильно увеличит скорость окисления, но так как  $A$ , в которое входит фактор энтропии  $e^{\Delta S^*/R}$ , сильно уменьшается, то в связи с искажением уменьшится беспорядок, возникший, когда ион магния движется к вершине потенциального барьера. Таким образом, скорость окисления при наличии 3,2% воды в атмосфере кислорода повышается приблизительно в 10 раз. Статья полезна для понимания процессов окисления других металлов, подобных титану и цирконии, защитные пленки на которых иногда разрушаются, и должна быть тщательно изучена [46].

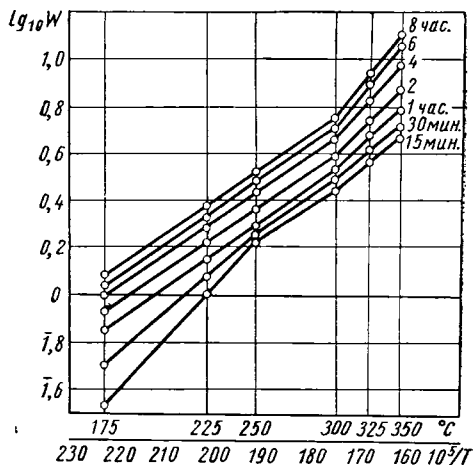
**Построение диаграммы влияния температуры.** В случае, когда параболический закон выполняется в интервале температур без усложняющих

факторов, можно получить прямые линии, нанося  $\log_{10} Q_t$  против  $1/T$ , где  $Q_t$  — количество кислорода, поглощенного в течение некоторого определенного времени  $t$ .

Наклон прямой позволяет вычислить энергию активации<sup>1</sup>. Такие прямые линии были получены в старой работе по меди и латуни Верноном и Данном, и подобные же соотношения были найдены для многих металлов последующими исследователями. Для железа Портевен и его сотрудники обнаружили наличие двух прямых, пересекающихся приблизительно при  $925^\circ\text{C}$ , что, очевидно, обязано превращению  $\alpha \rightarrow \gamma$  [48].

Когда происходит переход от одного закона роста к другому, то на кривой появляется излом. Впервые это было замечено Верноном, который нашел, что при нанесении  $\log Q_t$  против  $1/T$  получаются две прямые линии, пересекающиеся при  $200^\circ\text{C}$ ; при этой температуре окисление по логарифмическому закону уступало место окислению по параболическому закону. Здесь должно быть отмечено, что вследствие изменения характера зависимости  $Q$  от  $t$  при переходе от одного закона к другому следует ожидать, что и наклон двух отрезков должен измениться в соответствии с выбранным отрезком времени. Это действительно было обнаружено при нанесении на диаграмму данных Дейвиса — Эванса — Эйгара, где отрезок для высокой температуры был самым крутым, когда выбранное время соответствовало 2, 4, 6 или 8 час., но определенно менее крутым при 15 или 30 мин. (фиг. 147). То, что благодаря различной предварительной обработке железа, переход от одного закона к другому происходит при более высокой температуре, чем в работе Вернона, не отражается на указанном принципе. Читатель может сравнить цитированные диаграммы с данными Вернона [49].

Дривняйкс исследовал константы скорости окисления при параболическом законе для различных металлов при  $0,6 T_M$ , где  $T_M$  — температура плавления в абсолютной шкале. Грубые значения, кажется, имеют малое отношение к другим свойствам металлов, но он пытается вычислить некоторые сниженные скорости диффузии. Автор представляет себе объем одного моля окисла в виде куба, помещенного на поверхности металла, так что  $N$  металлических ионов могут двигаться по  $N^{2/3}$  путям, каждый длиной  $N^{1/3}$  иона. Он вычисляет скорость диффузии  $r'$ , относящуюся к равному числу путей и скачков и затем делит  $r'$  на  $F_0$  — свободную энергию образования окисла, получая таким образом  $r$  — скорость диффузии для единицы движущей силы. Значения  $r$  теперь начинают показывать степень непрерывности. Для двухвалентных окислов с одинаковым типом решетки  $r$  повышается с уменьшением размера катиона, в то время как в трехвалентных и четырехвалентных окислах  $r$  повышается с увеличением размера катиона. Найдено, что значения  $\log r$  уменьшаются почти по прямой линии, когда они нанесены против  $\Delta F^*/RT$ , где  $\Delta F^*$  является свободной энергией активации. Значения  $\log r$  изменяются от 7,7 до 11,7, определяя скорости диффузии, которая изменяется на четыре порядка. Различные другие аспекты этой проблемы обсуждаются в статье, которая заслуживает изучения [50].



Фиг. 147. Влияние температуры на скорость окисления железа (Дейвис, Эванс, Эйгар).

<sup>1</sup> Быстрый метод определения энергии активации предложен Кофштадом [47].

## УСЛОВИЯ РАЗРУШЕНИЯ ПЛЕНОК

**Введение (общая часть).** Было указано, что пленка иногда самопроизвольно разрушается во время окисления, так что скорость процесса внезапно повышается; пленки, которые прекратили рост на воздухе (особенно невидимые пленки, образовавшиеся при обычных температурах), также разрушаются в контакте с водой. В поисках условий, необходимых для такого разрушения, необходимо делать различие между двумя случаями роста пленки: 1) передвижением аниона (например, кислорода) внутрь и 2) передвижением металлического катиона наружу. В некоторых случаях наблюдаются обе формы движения, и теоретически это всегда возможно, когда пленка очень тонкая, а электрическое поле очень сильное; думали даже, что энергии активации  $W_a$  и  $W_c$ , требующиеся для перехода с одной стороны на другую двух ионов, были очень различны; скорости движения (пропорциональны  $e^{(-W_a + K_1/y)/kT}$  и  $e^{(-W_c + K_1/y)/kT}$  соответственно) у обоих ионов могут быть заметными. Предположим, что  $W_a$  больше, чем  $W_c$ , тогда при некоторой толщине  $K_1/y$  станет слишком мало, чтобы превысить влияние  $W_a$ , и движение аниона практически прекратится; при другой (бóльшей) толщине движение катиона также прекратится и с этого времени пленка больше не будет заметно утолщаться. Таким образом, должна быть область толщин, выше которой движение происходит почти исключительно в одном направлении.

**Случай, когда анион движется внутрь.** Предполагая, что отношение Пиллинга Бедурса выше единицы, тонкие пленки, образующиеся благодаря передвижению кислорода внутрь, вероятно, являются защитными. Они будут иметь значительные сжимающие усилия, обязанные избытку  $M/D$  над  $m/d$  (см. стр. 43), и если поверхностные слои металла перед окислением имеют внутреннее напряжение, то они унаследуются пленкой и могут или повысить, или понизить напряжения, обусловленные разностью объема; возможно, вокруг дефектов поверхности в некоторых местах напряжения повысятся, а в других — понизятся. Но пока пленка тонкая, ее разрушение во многих местах невозможно; необходима внешняя работа, чтобы повредить ее.

Эта невосприимчивость исчезнет при некоторых предельных толщинах. Рассмотрим небольшой участок площади  $a$ , где сцепление пленки немного меньше, чем где-нибудь в другом месте. Пусть работа сцепления на единицу площади будет  $W_A$  и энергия сжатия на единицу объема в пленке будет  $W_c$ . Очевидно, отделение и разрушение могут произойти только самопроизвольно, когда  $ayW_c > aW_A$ . Другими словами, когда  $y$  превышает  $W_A/W_c$ , поверхность может отделиться (возможно, как микроскопическая пленка) и разломаться сжимающей силой (почти такими же рассуждениями объясняют образование трещин в пленках электроосажденного металла, имеющих внутренние напряжения, — вопрос, который обсуждается на стр. 578).

Лучше всего передвижение анионов внутрь во время окисления установлено на титане. Здесь пленка, образовавшаяся при низких температурах, является тонким плотным серым слоем, но при высоких температурах — это толстая, пористая, желто-коричневая окалина, состоящая из слоев окисла и, по словам Дженкинса (цитированных подробнее на стр. 44), «была изогнута и разрушена, как естественный пласт горной породы». Становится ясным, почему тонкая невидимая пленка, обычно присутствующая на титане, предупреждает коррозию в водных растворах; почему в противоположность некоторым другим металлам не возникает или почти не возникает разрушения у поверхностных дефектов или в местах внутренних напряжений и почему более толстая пленка, образующаяся при повышенных температурах, обеспечивает очень слабую защиту.

**Случай, когда катион движется наружу.** Когда пленка растет благодаря движению через нее катионов, занимающих положение на наружной поверхности, то преобладают различные факторы. Кроме напряжений, возникающих (по соображениям, рассмотренным выше) в тончайших пленках, вещество пленки должно быть почти свободным от напряжений, и причины разрушения, упомянутые выше, не будут действовать. Но катионы, движущиеся через металл, оставляют вакансии у основания пленки, и, хотя некоторые из них могут быть адсорбированы дислокациями, другие соединятся вместе, образуя полости, и рано или поздно они будут местами свободно соприкасаться с металлом. Такая слабая опора пленки, вероятно, является причиной разрушения там, где металл подвергся некоторой поверхностной обработке, которая оставила сложную систему внутренних напряжений, отчасти растягивающих и отчасти сжимающих, находящихся в равновесии (см. стр. 105). В том месте, где градиент напряжения высок, переход металла в пленку будет нарушать это равновесие, и если к пленке, где она очень тонка и не имеет опоры, будет приложено очень маленькое результирующее напряжение, то она вероятно сломается. Предположим, например (фиг. 27, стр. 105), что металл до окисления был растянут вблизи поверхности и сжат ниже. После образования пленки растянутый слой частично исчезает, замещаясь пустотой. Очевидно, металл теперь преимущественно сжат, и в своем стремлении расшириться он будет растягивать неподдерживаемую пленку, которая разорвется. Образуется новая пленка, которая разорвется в свою очередь, если остаются достаточные внутренние напряжения. Надо ожидать, что этот процесс «залечивания трещин» будет продолжаться до тех пор, пока внутренние напряжения не исчерпаются в достаточной мере. Экспериментальные доказательства для залечивания трещин приведены на стр. 165.

С разрушением металла возникновение трещин постепенно становится реже, за исключением тех мест, где градиент напряжений высок. Это, вероятно, происходит на царапинах, число которых в электролите, содержащем небольшое количество ингибитора, неуклонно уменьшается по мере того, как выдержка их на воздухе увеличивается (стр. 54). Однако на образце металла, в котором образование трещин при выдержке на сухом воздухе почти совершенно прекратилось, оно может начаться еще раз, если образец поместить в воду. В таком случае требуется рассмотреть критерий для самопроизвольного растрескивания. Вообразим круглую площадь радиусом  $r$ , где пленка не поддерживается, и предположим, что в металле существуют чистые сжимающие напряжения. Растрескивание (может быть вдоль диаметра) возможно только в том случае, когда уменьшение энергии деформации в металле, скажем  $\pi r^2 \omega_s$ , превышает увеличение поверхностной энергии  $2r\omega_i$ . В данной среде  $\omega_i$  (поверхностная энергия на единицу поверхности трещины) постоянна во времени, но  $\omega_s$  (уменьшение энергии деформации на единицу площади в результате растрескивания) понижается с каждым следующим один за другим случаем растрескивания. Растрескивания не может быть, если не выполняется  $\pi r^2 \omega_s > 2r\omega_i$ , и на практике благодаря необходимой энергии активации оно, вероятно, прекратится, прежде чем  $u$  достигнет значения  $\pi r \omega_s / 2\omega_i$ . Однако если теперь образец погружен в воду, то  $\omega_i$  будет меньше и растрескивание может возобновиться. Это, возможно, объясняет, почему коррозия в воде начинается в местах, где находятся поверхностные дефекты или внутренние напряжения (стр. 104)\*. Если вода

\* Тот факт, что прочность материала на разрыв иногда понижается, когда он смочен жидкостью, не оказывающей растворяющего действия, давно известен. Легче расколоть слюду, смоченную водой.

Бенедикс детально изучил это явление. Он нашел, что изгибающая нагрузка, необходимая, чтобы разломать сахар, уменьшается до четверти или меньше, если он смочен насыщенным раствором сахара. Уменьшение прочности вызывают также некоторые органические жидкости. Прочность на разрыв гипса уменьшается различными органическими нерастворяющимися жидкостями [51].

содержит анионы, совместимые с переходом катионов металла в жидкость ( $\text{Cl}^-$ -ионы выполняют это условие для большинства металлов), то пленка никогда не восстановится, и возникнет коррозия. Если она содержит ионы ингибитора, пленка временно восстановится, но растрескивание будет продолжаться (даже в местах, где градиент напряжения сравнительно низок), пока  $\omega_s$ , уменьшаясь, не будет соответствовать новому значению  $\omega_i$ .

При низких температурах кажется вероятным, что окисление, вследствие залечивания трещин в участках внутренних напряжений, будет асимптотически замедляться (не обязательно, следуя определенному асимптотическому уравнению, указанному в разделе 3 на стр. 756) по мере того, как внутренние напряжения будут использованы. Но при более высоких температурах внутренние напряжения в пленке могут возникать непрерывно, по мере образования пленки. Это может наблюдаться из-за деформации, вызванной ростом, или в случае возникновения пленок по механизму передвижения кислорода внутрь, вследствие того что образовавшийся окисел, если он не сжат, занимает больший объем, чем разрушенный металл. В некоторых случаях деформация может наступить из-за наличия разных свойств у двух слоев окисла, что иллюстрировалось склонностью двойных пленок на железе (слой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  поверх  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) скручиваться или способностью обломков двойных пленок на меди (слой  $\text{CuO}$  поверх  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) иногда отлетать в виде круглых искривленных частиц. Так как во всех этих случаях работа, необходимая для отделения пленки, пропорциональна отделяемой поверхности, в то время как ослабление энергии деформации пропорционально объему, то должно быть некоторое значение толщины ( $y_F$ ), когда отслаивание (достаточное, чтобы уменьшить большую часть энергии деформации, но не обязательно до полного отделения пленки от рассматриваемой поверхности) может произойти самопроизвольно. Таким образом, разрушение пленки можно ожидать в интервалах толщин, соответствующих значению  $y_F$ , и после каждого такого разрушения окисление внезапно будет ускоряться, что уже было обнаружено (стр. 47, 51, 166). Если температура довольно высока,  $y_F$  достигается за такое короткое время, что важное значение приобретает только второй член в уравнении кривой, и в результате наблюдается приблизительно окисление по прямолинейному закону со скоростью  $y = Kt/R_2$ , равной начальной скорости, характерной для более сложной параболы (стр. 750)

$$\frac{1}{2} R_1 y^2 + R_2 y = Kt.$$

Если разрушение происходит в такие длинные промежутки, что  $R_2 y_f \ll R_1 y_f^2$ , то время, необходимое для достижения  $y_f$ , равно  $\frac{R_1 y_f^2}{2K}$  и эффективная скорость утолщения при (приблизительно) прямолинейном росте будет относительно мала и определяться через

$$\frac{y}{y_f} = \frac{t}{R_1 y_f^2 / 2K} \quad \text{или} \quad y = \frac{2K}{R_1 y_f} t.$$

Уаклин предлагает другой путь объяснения причин, почему начальный параболический закон роста пленки позже заменяется прямолинейным законом. Если предположить, что однажды образовавшаяся трещина распространяется легче, чем зарождаются свежие трещины (приемлемое допущение, поскольку в конце трещины напряжение больше), тогда после начала растрескивания, окисление, вероятно, подчиняется приблизительно прямолинейному закону [52].

**Влияние воды и сернистых соединений на закон роста пленок.** Было давно известно, что влага и сернистые соединения по отдельности или вместе могут значительно повысить скорость окисления, особенно материалов,

которые нормально образуют защитные пленки. В старой работе Гатфилда (табл. 30) это было показано.

Таблица 30

Увеличение веса металлов за 42 часа при 900° С в мг/см<sup>2</sup> [53]

Среда	Мягкая сталь (0,17% С)	Нержавеющая сталь (17,7% Сг, 8,1% Ni)
Чистый воздух	55,2	0,40
Чистый воздух с 5% H <sub>2</sub> O	74,2	3,24
Чистый воздух с 5% H <sub>2</sub> O · 0,5% SO <sub>2</sub>	152,4	3,58
Чистый воздух с 2% SO <sub>2</sub>	65,2	0,86

В некоторых случаях характер кривой роста изменяется. Харт (стр. 754) нашел, что алюминий в сухом кислороде при 20° С окисляется по обратному логарифмическому закону, что приводит практически к прекращению процесса при достижении определенной толщины; небольшое повышение температуры заметно не изменит скорость окисления. Но в кислороде при 80% относительной влажности и 25° С окисление по прямому логарифмическому закону происходит в течение приблизительно 10 час., и потом наблюдается окисление по обратному закону, процесс практически не прекращается, но медленно продолжает ускоряться; после семидневной выдержки пленка была в 1,5—2 раза толще по сравнению с той, которая образовалась за то же время в сухом кислороде.

Влияние следов двуокиси серы на окисление меди было изучено Миллсом. Сначала он произвел тщательные измерения в чистом кислороде; начальная скорость окисления замедлялась и процесс практически прекращался, далее внезапно окисление начиналось снова; предполагалось, что неожиданное просачивание кислорода через первую (псевдоморфную) пленку, после того как она стала защитной, связано с рекристаллизацией и тот, и другой процесс подчинялись логарифмическому закону при относительно низких температурах, доказательства в пользу окисления по кубическому закону не найдено, на что указывали некоторые другие исследователи (стр. 755). При 172° С рост сначала был параболическим, а потом замедлился, очевидно, по причинам, изложенным на стр. 758; факты согласуются с полученными при 180° С Дайтоном и Милейем, которые обнаружили параболический рост вначале, замедлявшийся потом и переходивший в логарифмический [54] \*.

Миллс нашел, что небольшие количества двуокиси серы, добавленные к кислороду, приводят к двум результатам. Скорость окисления значительно повышается, несомненно, из-за введения в решетку экстра-дефектов, и время, необходимое для разрушения первичной (псевдоморфной) пленки, укорачивается, что можно понять, так как атомные перестройки в несовершенной структуре происходят легче. Это ускорение повышалось с количеством добавленной двуокиси серы, но происходило только, если двуокись серы достигала неокисленной поверхности металла; если окисная пленка образовалась при предварительной выдержке на воздухе, до появления сернистого соединения, тогда ускорения не было, что объясняло прежние результаты (стр. 74). Вторым результатом является образование сульфата меди

\* Уильямс и Хайфильд, изучая окисление электрополированной меди с помощью поляризованного света, нашли плавный рост, согласующийся с логарифмическим законом для первой минуты, с последующим периодом прерывистого роста, заканчивающимся снова плавным ростом, согласно логарифмическому закону, но с другим градиентом, когда  $\log t$  нанесен против  $y$ . Если мы допускаем, что рекристаллизация распространяется от зародыша, появляющегося спорадически в различных точках в различные моменты, и что в месте, где атомы перестраиваются, проницаемость ненормально высока, то редкие изменения в росте пленок, которые, по мнению авторов, не являются следствием ошибки эксперимента, можно понять [55].

в пленке, количество которого было прямо пропорционально концентрации закиси меди; сульфат меди не образовывался, пока закись меди не достигала определенной концентрации, но с этого времени концентрация сульфата становилась пропорциональной избытку окисла сверх этого предела, пропорциональность была независимо от содержания двуокиси серы в газовой фазе. Сульфат меди не оказывал влияния на скорость окисления. Миллс объяснял свои результаты в свете работы по адсорбции на закиси меди, опубликованной Гарнером и др. [56]. Читатели могут изучить оригинальную статью Миллса и Эванса [57] в связи с ранней работой Вернона [58].

### Прочие ссылки

Многие стороны окисления, не рассмотренные в этой главе, особенно результаты, относящиеся к пространственным зарядам, обсуждаются в многочисленных руководствах [59]. Полезные сводки по теории окисления до 1951 и до 1956 г. собраны соответственно Хауффе и Симнадом [60]. Точка зрения на физику твердого состояния хорошо представлена Гримли [61].

Рост пленки в условиях погружения в электролиты часто следует тем же законам, как и рост пленки на металле, выдержанном в сухом воздухе или кислороде. Примеры можно найти на стр. 98 и на стр. 824, но заслуживают внимания и другие. Логарифмический закон роста для образования окисной пленки на нержавеющей стали, погруженной в водный раствор, содержащий кислород или окислительный агент, был предложен в измерениях Бервика и Эванса [62] и более определенное доказательство предложено Штерном [63].

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. B. Grimley and B. M. W. Trapnell, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 234, 405.
2. W. J. Moore, J. Chem. Phys. 1953, 21, 1117.
3. W. W. Smeltzer, J. electrochem. Soc. 1956, 103, 209.
4. E. A. Gulbransen and W. Wyson, J. Phys. Chem. 1947, 51, 1087;
5. T. B. Grimley and B. M. W. Trapnell, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 234, 405.
6. R. K. Hart, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 236, 68.
7. A. Charlesby, Proc. phys. Soc. (B) 1953, 66, 317, 533; Acta Met. 1953, 1, 340, 348; J. J. Polling and A. Charlesby, Proc. phys. Soc. (B) 1954, 67, 210.
8. U. R. Evans, Rev. pure appl. Chem. (Melbourne) 1955, 5, 1.
9. N. Cabrera and N. F. Mott, Rep. Progr. Phys. 1948—49, 12, 163.
10. D. A. Vermilyea, J. electrochem. Soc. 1956, 103, 690; J. F. Dewald, там же 1957, 104, 244; L. Young, Trans. Faraday Soc. 1957, 53, 841; R. K. Hart, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 236, 68; S. J. Basinska, J. J. Polling and A. Charlesby, Acta Met. 1954, 2, 313; K. Hauffe, J. Chim. physique 1956, p. 855.
11. U. R. Evans, Trans. electrochem. Soc. 1924, 46, 247, особ. p. 269; K. Fischbeck, Z. Electrochem. 1933, 39, 316; W. Jost, «Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen» 1937, p. 32 (Steinkopf); C. Wagner and K. Grünwald, Z. phys. Chem. 1938, 40, 455; F. J. Wilkins and E. K. Rideal, Proc. roy. Soc. (A) 1930, 128, 394, 407; Cf. J. P. Baur, D. W. Bridges and W. M. Fassell J. electrochem. Soc. 1956, 103, 273; J. Llopis, J. M. Gamboa and L. Arizmendi, Report N1 (1958), Instituto de Quimica fisica, C. S. J. C.
12. K. Hauffe and H. Pfeiffer, Z. Metallk. 1953, 44, 27.
13. N. B. Pilling and R. E. Bedworth, J. Inst. Met. 1923, 29, 529; J. S. Dunn and F. J. Wilkins, «Review of Oxidation and Scaling of heated solid Metals» 1935, p. 67 (D. S. J. R.).
14. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. electrochem. Soc. 1957, 104, 69C.
15. J. P. Baur, D. W. Bridges and W. M. Fassell, J. electrochem. Soc., 1956, 103, 266.
16. J. Bénard, Bull. Soc. chim. France, 1949, p. D. 89.
17. R. Holm, «Electric Contacts» 1946, pp. 115—119 (Gebers, Stockholm), J. Frenkel, «Wave Mechanics», 1932, Vol. I., pp. 111—113 (Clarendon Press).
18. P. T. Landsberg, J. Chem. Phys. 1955, 23, 1079.
19. N. F. Mott, Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 1175; B. Lustman, Trans. electrochem. Soc. 1942, 81, 359, особ. стр. 372; K. Hauffe and B. Iltschner, Z. Electrochem. 1954, 58, 382. Опыты на никеле описаны W. Scheuble, Z. Phys. 1953, 135,



- 125, на алюминии — R. K. Hart, Proc. roy. Soc. (A) 1956, 236, 68, особенно p. 81 и на кремнии и германии — R. J. Archer, J. electrochem. Soc. 1957, 114, 619.
19. W. H. J. Vernon, E. J. Akeroyd and E. G. Stroud, J. Inst. Met. 1939, 65, 301; W. J. Moore and J. K. Lee, Trans. Faraday Soc. 1951, 47, 501.
20. W. W. Smelzer and M. T. Simnad, Acta Met. 1957, 5, 328.
21. J. N. Wanklyn, Priv. Comm., July 12, 1958. B. Lustman and F. Kerze, «Metallurgy of Zirconium» 1955 edition, p. 615 (Mc Graw-Hill).
22. J. N. Wanklyn, D. L. Douglas and F. C. Zyzyes, Corrosion 1957, 13, 361t, особ. стр. 372t.
23. N. Cabrera and N. F. Mott, Rep. Progr. Phys. 1948—49, 12, 163 особ. стр. 177; W. E. Campbell and U. B. Thomas, Trans. electrochem. Soc., 1947, 91, 623; T. N. Rhodin, J. Amer. chem. Soc. 1950, 72, 5102; K. Hauffe and P. Koifstad, Z. Electrochem. 1955, 59, 399; Werkst. u. Korrosion, 1955, 6, 117; 1956, 7, 642; W. Jaenicke, «Passivierende Filme und Deckschichten» 1956; p. 176 (edited by H. Fischer, K. Hauffe and W. Wiederholt; published by Springer); H. H. Uhlig, Acta Met. 1956, 4, 541, особ. стр. 550. Доказательство кубического закона на цирконии представлено M. W. Mallett, W. M. Albrecht and R. E. Bennett, J. electrochem. Soc. 1957, 104, 349; R. G. Charles, S. Barnartt and E. A. Gulbransen, Trans. Met. Soc. A. J. M. E. 1958, 212, 101.
24. W. H. J. Vernon, E. J. Akeroyd and E. G. Stroud, J. Inst. Met. 1939, 65, 310, особ. фиг. 10 p. 315, B. Lustman, Trans. electrochem. Soc. 1942, 81, 359, особ. фиг. 8, p. 366.
25. C. J. Walton, D. O. Sprows and J. A. Nock, Corrosion 1953, 9, 345. U. R. Evans, Nature, 1949, 164, 909; J. Inst. Met. 1952—53, 81, 738; F. A. Champion, Trans. Faraday Soc. 1945, 41, 593; J. Inst. Met. 1952—53, 81, 739.
26. J. Païdassi, Acta Met. 1956, 4, 227.
27. «Chemistry Research» 1955, p. 14 (D. S. J. R.).
28. D. Eurof Davies, U. R. Evans and I. N. Agar, Proc. roy. Soc. (A) 1954, 225, 443 (iron); W. H. J. Vernon, E. A. Calnan, C. J. B. Clews and T. J. Nurse; там же, 1953, 216, 375 (iron); U. R. Evans and J. Stockdale, J. chem. Soc. 1929, p. 2651 (iron, Copper, nickel); W. H. J. Vernon, E. I. Akeroyd and E. G. Stroud, J. Inst. Met. 1939, 65, 301, особ. стр. 319; B. Lustman, Trans. electrochem. Soc. 1942, 81, 354, особ. стр. 366.
29. T. Mills and U. R. Evans, J. Chem. Soc. 1956, p. 2182.
30. A. Dravnieks and H. J. McDonald, J. electrochem. Soc. 1948, 94, 139; K. Sachs, J. Iron St. Inst. 1947, 187, 93, особ. стр. 100, cf. A. S. de Brasunas, Metal Progr. 1952, 62, N 6, p. 88.
31. J. Bardolle and J. Bénard, Rev. Métallurg. 1952, 49, 613; E. Gulbransen, W. R. McMillan and K. F. Andrew, Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. 1954, 200, 1027.
32. D. H. Bangham, J. Sci. Instrum. 1945, 22, 230. R. F. Tylecote, J. Inst. Met. 1952—53, 81, 681; C. Wagner and K. Grunewald, Z. phys. Chem. 1938, 40, 455.
33. U. R. Evans, Nature 1949, 164, 909.
34. C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 1956, 103, 627.
35. K. Löhberg and F. Wolstein, Z. Metallk. 1955, 46, 734.
36. K. Hauffe, «Oxydation von Metallen und Metallegierungen» 1956 edition, p. 72. (Springer).
37. C. Wagner, Z. Phys. Chem. (B) 1933, 21, 25.
38. J. Bardeen, W. H. Brattain and W. Shockley, J. chem. Phys. 1946, 14, 714.
39. H. J. Engell, K. Hauffe and B. Jlschner, Z. Electrochem. 1954, 58, 467, 478.
40. T. P. Hoar and L. E. Price, Trans. Faraday Soc. 1938, 34, 867.
41. C. Wagner, Z. phys. Chem. (B) 1933, 21, 25; H. Dunwald and C. Wagner, там же, (B) 1933, 22, 212; W. D. Treadwell, Z. Elektrochem. 1916, 22, 414; W. Feitknecht там же, 1929, 35, 142.
42. L. Himmel, R. F. Mehl and C. E. Birchenall, J. Metals 1953, 5, 827.
43. N. B. Pilling and R. E. Bedworth. J. Inst. Met. 1923, 29, 529, особ. стр. 556. G. Valensi, Rev. Metallurg. 1948, 45, 205; Metallurg. ital. 1950, 42, 77. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. electrochem. Soc. 1951, 98, 241. O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, «Oxidation of Metals and Alloys» (1953), pp. 1, 137 (Butterworth). K. Hauffe, Chapter in Passivierende Filme und Deckschichten 1956, p. 217 (edited by H. Fischer, K. Hauffe and W. Wiederholt; published by Springer).
44. E. A. Moelwyn—Hughes, «Physical Chemistry» 1957, p. 1238 (Pergamon Press); cf. Sir C. N. Hinshelwood, Chem. and Ind. (Lond.) 1957, p. 1642.
45. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. electrochem. Soc. 1950, 97, 383; 1951, 98, 241; 1954, 101, 128; Annals. New York Acad. Sci. 1954, 58, 830; W. J. Moore, J. electrochem. Soc. 1953, 100, 302; C. Zener, J. appl. Phys. 1951, 22, 372; W. W. Smeltzer, J. electrochem. Soc. 1956, 103, 209.

46. S. J. Gregg and W. B. Jepson, *J. Inst. Met.* 1958—59, 87, 187; cf. A. R. Ubbelohde, *Disc. Faraday Soc.* 1957, 23, 128.
47. P. Kofstad, *Nature* 1957, 179, 1362.
48. W. H. J. Vernon, *J. Chem. Soc.* 1926, p. 2273, особ. стр. 2276; J. S. Dunn, *J. Inst. Met.* 1931, 46, 25, особ. стр. 36. A. Portevin, E. Prêtre and H. Jolivet, *Rev. Métallurg.* 1934, 31, 101, 186, 219; *J. Iron St. Inst.* 1934, 130, 219, особ. стр. 237.
49. W. H. J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.* 1935, 31, 1668, особ. стр. 1673; D. E. Uroff Davies, U. R. Evans and J. N. Agar, *Proc. roy. Soc. (A)* 1954, 225, 443, особ. стр. 457.
50. A. Dravnieks, *J. electrochem. Soc.*, 1953, 100, 95.
51. C. Benedicks and R. Hården, *Arkiv för Fysik* 1951—52, 3, 407; *Rev. Métallurg.* 1948, 45, 9.
52. J. N. Wanklyn, *Priv. Comm.*, July 12, 1958.
53. W. H. Hatfield, *J. Iron St. Inst.* 1927, 115, 486.
54. T. Mills and U. R. Evans, *J. Chem. Soc.* 1956, p. 2182, A. L. Dighton and H. Miley, *Trans. electrochem. Soc.* 1942, 81, 321. Cf. J. A. Allen, *Research* 1952, 5, 487.
55. E. C. Williams and P. C. S. Hayfield, *Inst. Met. Monograph*, N 23 (1957) p. 131, особ. стр. 143 и фиг. 12 и 13.
56. W. E. Garner, T. J. Gray and F. S. Stone, *Disc. Faraday Soc.* 1950, 8, 246; F. S. Stone and P. F. Tiley, там же, 1950, 8, 254.
57. T. Mills and U. R. Evans, *J. chem. Soc.* 1956, p. 2182.
58. W. H. J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.* 1927, 23, 113; F. H. Constable, *Proc. roy. Soc. (A)* 1929, 125, 630.
59. K. Hauffe, «Oxydation von Metallen und Metallegierungen» (Springer), K. Hauffe, «Reaktionen in und an festen Stoffen» (Springer); O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, «Oxidation of Metals and Alloys» (Butterworth); «Passivierende Filme und Deckschichten» (edited by H. Fischer, K. Hauffe und W. Wiederholt; published by Springer).
60. K. Hauffe, *Werkst. u. Korrosion* 1951, 2, 131, 221, 243; M. T. Simnad, *Industr. engng. Chem.* 1956, 48, 586.
61. T. B. Grimley in Chapter 14 of W. E. Garner's «Chemistry of the Solid State» (Butterworth).
62. I. D. G. Berwick and U. R. Evans, *J. appl. chem.* 1952, 2, 576.
63. M. Stern, *J. electrochem. Soc.* 1959, 106, 376.
-

## СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

### СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ВЫЧИСЛЕННЫХ СКОРОСТЕЙ КОРРОЗИИ (КОРРОЗИЯ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ)

**Частично погруженный цинк.** Вначале рассмотрим случай с цинком, так как его ионы бывают только двухвалентными, и картина более простая, чем в случае растворения железа.

То, что электрический ток действительно проходит через электролит между анодными и катодными участками цинка, частично погруженного в раствор соли, было показано качественно в ранней работе, проведенной в Кембридже (стр. 87). В 1939 г., непосредственно перед тем, как война прервала это теоретическое исследование, Агару удалось измерить эту силу тока и сравнить ее со скоростью коррозии, определявшейся по весовым потерям и по результатам химического анализа продуктов коррозии. Его опыты (фиг. 148) проводились с прямоугольными образцами листового цинка в растворе хлористого (или сернокислого) натрия; он пользовался двумя каломельными (или сульфатно-ртутными) электродами, соединявшимися с раствором через электролитические ключи, из которых один (*B*) находился в определенной точке на расстоянии нескольких дюймов от цинка, а другой (*A*) мог перемещаться около него во всех трех измерениях с помощью специального приспособления. Три координаты, определявшие положение кончика ключа, отсчитывались на трех шкалах. Таким образом, можно было выявить эквипотенциальные поверхности в растворе (фиг. 149); зная электропроводность раствора и пользуясь законом Ома, легко было подсчитать силу тока.

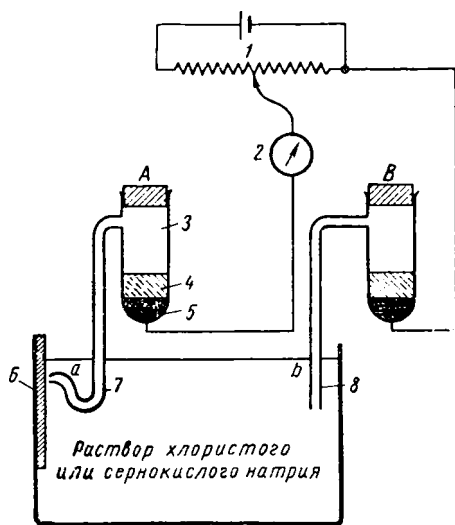
Эквипотенциальные линии на фиг. 149 являются пересечениями эквипотенциальных поверхностей с плоскостью бумаги. Числа показывают значения потенциалов в *mV*, причем одна кривая была выбрана в качестве произвольного нуля. Если теперь мы рассмотрим слой жидкости толщиной 1 *см*, параллельный плоскости бумаги, то ток, протекающий между двумя эквипотенциальными поверхностями (например, помеченными 50 и 75), приблизительно равняется

$$\frac{L\kappa}{h}(V_1 - V_2),$$

где *L* — средняя длина двух эквипотенциальных линий; *h* — среднее расстояние между ними;  $\kappa$  — удельная электропроводность раствора, а  $V_1$  и  $V_2$  — величины напряжений, указанные на двух кривых. Сила тока, деленная на число Фарадея, дает скорость коррозии в грамм-эквивалентах в секунду. Измеренные токи были достаточно большими и они отвечали большей части фактически наблюдавшейся коррозии; вероятно, они соответствуют той части коррозионного процесса, в результате которого образовались рыхлые продукты коррозии. Небольшие количества веществ, появившихся над ватерлинией, хорошо приставшие к поверхности образца,

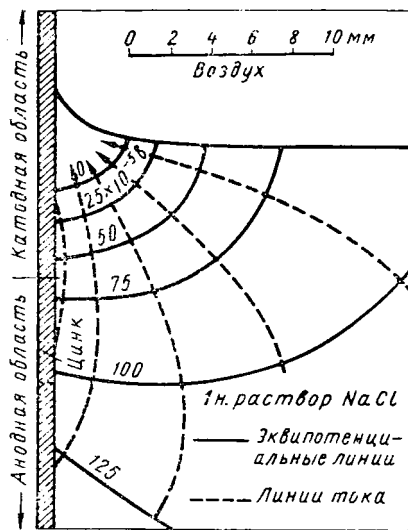
вероятно, обязаны наползанию вверх щелочи, образующейся в результате катодной реакции.

Расхождение между наблюдаемыми и вычисленными значениями в опытах Агара, равнялось 4—9%, но он считает, что, как правило, трудно ожидать сходимости результатов лучше, чем в 10%. Он отмечает, что «проводящиеся время от времени измерения нарушают распределение коррозии» и рекомендует сконцентрировать в настоящее время усилия на получении «хорошей серии эквипотенциальных линий, относящихся ко времени, рав-



Фиг. 148. Прибор для измерения коррозионных токов на цинке (Агар и Эванс):

1 — потенциометр; 2 — гальванометр; 3 — электрод сравнения; 4 — каломельная или ртутно-сульфатная паста; 5 — ртуть; 6 — образец цинка; 7 — передвижной электролитический ключ; 8 — неподвижный электролитический ключ.



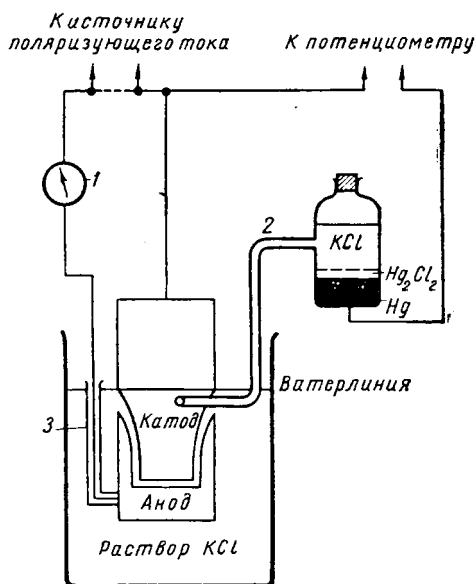
Фиг. 149. Эквипотенциальные кривые вблизи цинка в 1 н NaCl (Агар и Эванс).

няющемуся примерно половине всего периода погружения» или даже меньше этого, так как скорость коррозии несколько уменьшается со временем. Он считает, что электрические измерения по истечении 6—7 дней должны соответствовать средней скорости коррозии за 14—16 дней [1].

**Частично погруженное железо.** Случай с железом в растворе хлористого натрия немного более сложен, так как железо обладает переменной валентностью. Гидрат закиси железа не выпадает в осадок как таковой; образующийся твердый продукт коррозии в зависимости от условий представляет собой красновато-коричневую ржавчину  $\text{FeO}(\text{OH})$ , черный магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а иногда зеленое соединение двух- и трехвалентного железа. Точные измерения коррозионных токов на железе были выполнены ранее, чем на цинке; они были завершены Хором в 1932 г. Успеху работы способствовало применение малоуглеродистой стали особого качества, которую предоставил в наше распоряжение покойный В. Х. Гатфильд. Сталь была настолько однородна по составу, что в довольно концентрированном растворе соли расположение корродировавших участков было всегда одним и тем же. Поэтому, образец мог быть разрезан по линии, делящей его на две части, из которых одна часть впоследствии должна была (являясь анодом) корродировать, а вторая — не должна была корродировать, и эти две части устанавливались почти в их первоначальных положениях, но не в контакте. Крепление к стеклянной пластинке имело своей целью удержать их

в сосуде, содержащем соответствующий раствор соли, в определенном положении.

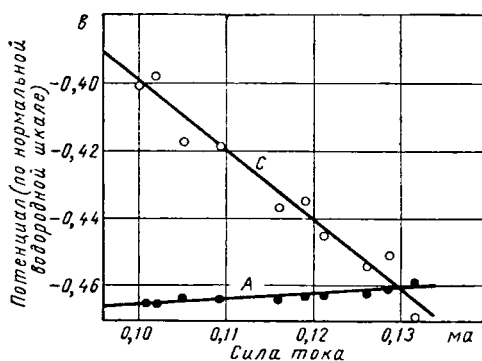
При каких-то концентрациях солевого раствора можно было измерить силу тока, непосредственно подсоединяя две части образца к низкоомному миллиамперметру. Но эта методика, хотя в принципе и проста, не очень точна; кроме того, ее можно было применить только в ограниченной области концентраций. Более удовлетворительные результаты давал метод, при котором эти части подсоединялись к внешнему источнику тока (фиг. 150),



Фиг. 150. Прибор для измерения коррозионных токов на железе (Хор и Эванс):

1 — миллиамперметр; 2 — каломельный электрод; 3 — изоляция.

и с помощью носика каломельного полуэлемента, кончик которого находился очень близко от поверхности катода, и потенциометра определялась зависимость между потенциалом катода и силой тока. Эта зависимость выражена кривой С на фиг. 151.



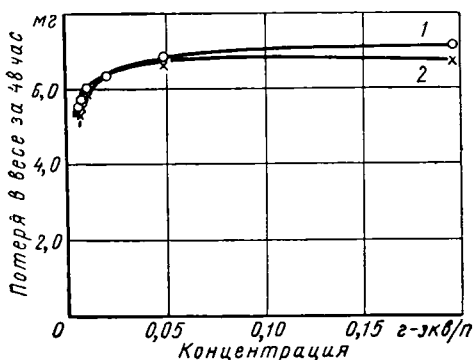
Фиг. 151. Поляризационные кривые, полученные на стали в 0,05 н KCl (Хор и Эванс). Заметьте, что исследовавшийся диапазон значений силы тока не доходит до нулевой силы тока.

Имея такую кривую, не представляло трудности, измеряя катодный потенциал на неразрезанном образце, отсчитать по графику силу тока, которая должна поляризовать металл до этого потенциала (анодная кривая А также была получена, но от нее было меньше пользы, так как ее подъем недостаточно крутой). Таким образом, скорость коррозии, вычислявшуюся по закону Фарадея, можно было сравнить с определенной непосредственно по потере в весе. Совпадение результатов (фиг. 152) было удивительно хорошим [2] <sup>1</sup>.

**Полностью погруженное железо.** В случае вертикальных образцов, частично погруженных в раствор хлористого калия или натрия, катодом является зона, расположенная непосредственно под ватерлинией, где

<sup>1</sup> Возможно, что потенциалы, измеренные Хором, включают в себя значительную часть омического падения напряжения, так как иначе трудно объяснить практически прямолинейный характер катодной и анодной кривых. Электрохимическая поляризация не должна давать прямой линии, за исключением того случая, когда условия очень близки к равновесным, когда значения силы тока определяются разностью между двумя экспоненциальными зависимостями. Если же в какой-то момент катодная и анодная реакции протекают только на определенных участках, то можно ожидать прямолинейной зависимости. Каков бы ни был характер кривой, на точность метода определения силы тока это не оказывает значительного влияния, поскольку Хор сравнивал регистрируемый потенциал при поляризации известной плотностью тока от постороннего источника тока с потенциалом, который определялся неизвестным по величине коррозионным током. Если в обоих случаях потенциалы равны, то с уверенностью можно считать неизвестную силу тока равной известной (от внешнего источника).

кислород, требующийся для катодной реакции, может быть легко восполнен. Результаты, полученные Хором, дают основание считать, что большая часть катодной реакции происходит в самом мениске; поверхность, работающая анодно, на которой происходит растворение металла, расположена ниже. Если поверхность погружена полностью и расположена горизонтально, то все участки поверхности находятся в одинаковом положении в отношении доступа кислорода (правда, восполнение израсходованного кислорода несколько лучше на краях образца, чем в других местах). Анодные и катодные участки меняются местами, так что, в конце концов, вся поверхность может оказаться подвергнувшейся коррозии, поскольку все ее точки в то или иное время работают анодно. Сила тока в этом случае значительно меньше, чем



Фиг. 152. Сравнение между экспериментальными и вычисленными значениями (Хор, Эванс):

1 — экспериментальные; 2 — вычисленные.

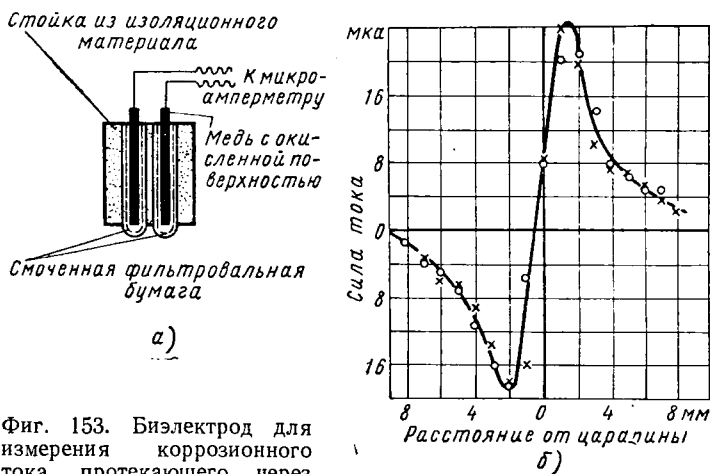
являлись анодами. Считается, что в таких случаях анодная поляриность обычно объясняется физической «рыхлостью» структуры, а не химическими особенностями. В результате анодной реакции группы наиболее легко отделиющихся атомов переходят в раствор. Когда на любом небольшом участке этот рыхлый материал используется полностью, анодная реакция передвигается на другие участки (работа Нордхофа [3]).

**Коррозия алюминия в царапинах и в дефектах поверхности.** В некоторых случаях появление анодных участков связано с повреждением невидимой окисной пленки. Это особенно относится к алюминию, на котором образуется пленка с очень хорошими защитными свойствами. Браун и Мирс, проследив поведение алюминия в местах царапин, нашли, что металл в этих местах аноден по отношению к остальной поверхности и что сила тока, протекающего в них, соответствует скорости коррозии. Дефекты на поверхности, получающиеся непреднамеренно, например такие, которые можно часто видеть на промышленных листах алюминия, также являются участками, где происходит анодное растворение металла. Браун и Мирс разрезали образец алюминия на два куска; на одном они закрывали все дефекты поверхности смесью воска со смолой, а на другом той же смесью они закрывали основную поверхность, оставляя незакрытыми только дефекты поверхности. Эти два куска погружались в раствор и соединялись между собой через миллиамперметр. Сила протекавшего тока оказалась эквивалентной скорости коррозии [4].

**Коррозия железа в царапинах.** На железе коррозия происходит только в царапинах лишь в том случае, если состав раствора обладает достаточными ингибирующими свойствами для сохранения основной части пленки в хорошем состоянии. Если мы проследим за поведением царапины на железе, подвергнувшись после зачистки абразивами в течение нескольких дней

на частично погруженных образцах. Нордхоф с помощью ключа, состоящего из двух концентрических трубок, соединенных соответственно с двумя хлорсеребряными электродами, смог после соответствующего усиления замерить эту силу тока. Он нашел, что скорость коррозии, вычисленная по данным электрических измерений, находится в достаточно хорошем соответствии со скоростью, определенной по потере веса. На ранних стадиях опыта, когда видимая коррозия происходила только на определенных участках образца, было найдено, что эти участки соответствовали именно тем, которые, если судить по электроизмерениям,

действию сухого воздуха, при наложении на нее фильтровальной бумаги, смоченной раствором двууглекислого натрия (концентрация которого находится между пассивирующей и той, при которой происходит активный про-

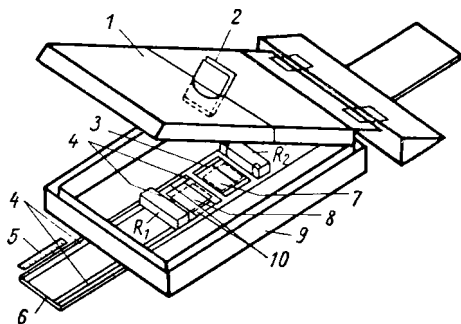


Фиг. 153. Биелектрод для измерения коррозионного тока, протекающего через смоченную фильтровальную бумагу, покрывающую железо, и силы тока, протекающего через биелектрод (Эванс):

а — биелектрод; б — сила тока (крестиками обозначены данные первого опыта, кружками — второго опыта).

цесс коррозии), то в случае хороших образцов ржавчина обычно появляется на царапинах, а не в других местах. В 1935 г. с помощью «биелектрода», показанного на фиг. 153, а, автор настоящей книги показал, что между царапиной (анод) и некорродирующей областью по обе стороны от нее (катоды) через смоченную фильтровальную бумажку действительно проходит электрический ток; биелектрод контактировал с фильтровальной бумагой в различных местах, причем край биелектрода всегда был расположен параллельно царапине. Биелектрод состоял из двух медных вертикальных прямоугольников с окисленной поверхностью, вокруг которых помещалась фильтровальная бумага, смоченная раствором бикарбоната; медные электроды гибкими проводами подключались к микроамперметру с нулевой точкой посередине. Два электрода  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  по существу были неполяризуемыми и очень маленькая часть тока, протекающего горизонтально по основной фильтровальной бумаге, отводилась через микроамперметр. Ток протекал от царапины в обоих направлениях, но на некотором расстоянии от царапины, как это показано на фиг. 153, б, его сила приближалась к нулю.

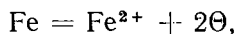
Хотя в таком приборе отсчеты микроамперметра представляют собой лишь часть коррозионного тока, протекающего через фильтровальную бумагу, они должны быть пропорциональны ему, если электроды  $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}$  не поляризуются. Сорнхилл, разработавший значительно улучшенный тип прибора (фиг. 154), отградуировал биелектрод по полоске смоченной филь-



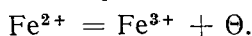
Фиг. 154. Усовершенствованный прибор с биелектродом и цепью для калибровки (Сорнхилл и Эванс):

1 — цинковая крышка, укрепленная на петлях; 2 — биелектрод; 3 — железный образец; 4 — цинковые электроды; 5 — шкала; 6 — стеклянная направляющая; 7 — смоченная фильтровальная бумага для железного образца; 8 — фильтровальная бумага для калибровки; 9 — цинковый сосуд с водой; 10 — полоски фильтровальной бумаги для подачи электролита.

ровальной бумаги, через которую от внешнего источника протекали токи известной силы. Таким путем были получены данные, приведенные на фиг. 155. Сравнение между общим количеством протекшего электричества и коррозионными потерями железа показывает, что первая величина больше, чем можно было бы ожидать, исходя из того, что железо переходит в раствор исключительно в виде двухвалентных ионов; эти измерения показывают, что может протекать не только реакция



но также и реакция



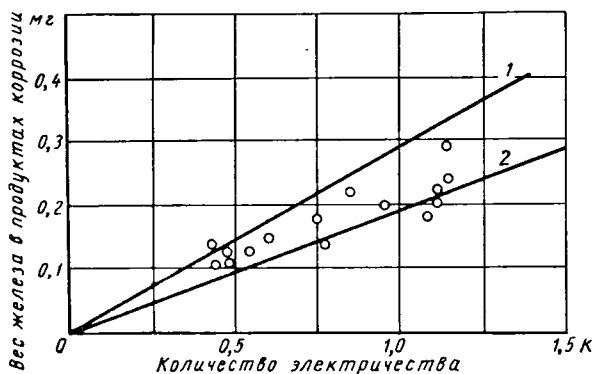
До сего времени считали, что анодное растворение железа, при котором образуются соединения двухвалентного железа, имеет электрохимический характер, а что последующее окисление двухвалентного железа в трехвалентное происходит химическим путем вне контакта с металлом. Такое предположение было правильным для

железа, полностью погруженного в раствор (как в работе Хора), но застойные условия, существующие в пропитанной фильтровальной бумаге, благоприятны для электрохимического окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ ; это объясняет результаты, полученные Сорнхиллом [5].

Большинство только что описанных исследований по коррозии металлов с кислородной деполяризацией были выполнены сотрудниками автора в Кембридже (Англия), хотя исследование Мирса и Брауна выполнялось после возвращения Мирса в США. Количественные исследования в области коррозии, протекающей с водородной деполяризацией, были выполнены Стерном преимущественно в лаборатории Улига в Кембридже (Массачусетс). Результаты этих исследований рассматриваются на стр. 794.

### ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СИЛУ КОРРОЗИОННОГО ТОКА

**Графический метод.** Если бы сила коррозионного тока была равна величине, получающейся путем деления электродвижущей силы на сопротивление элемента, то металлы корродировали бы значительно быстрее, чем на самом деле. К счастью, сила тока значительно снижается вследствие поляризации. Когда ток протекает между металлом и раствором, потенциал сдвигается в таком направлении, чтобы затруднить это протекание. Так, если ток течет между анодными и катодными участками образца, то их потенциалы сближаются и сила тока снижается. В результате должна существовать такая сила тока (соответствующая точке пересечения двух поляризационных кривых), которая не может быть превышена, как бы мало сопротивление не было. В случае коррозии в концентрированном растворе соли (или кислоты) проводимость обычно высока и часто не будет большой погрешностью считать, что точка пересечения этих кривых определяет величину коррозионного тока (фиг. 156, а). Если разделить эту величину на число Фарадея, то получится скорость коррозии, выраженная в грамм-эквивалентах в секунду.



Фиг. 155. Сравнение коррозионных и электрохимических данных (Сорнхилл и Эванс):

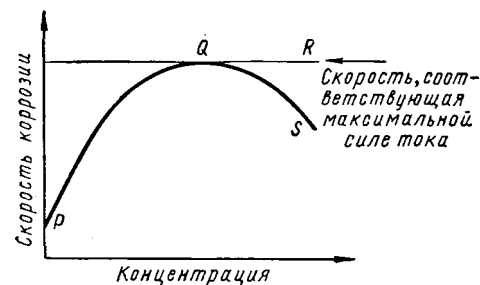
1 — теоретический наклон для реакции  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ; 2 — теоретический наклон для реакции  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .



Поляризация определяется не силой тока, а плотностью тока; поэтому для предсказания скорости коррозии нужно знать не только уравнения двух поляризационных кривых, но и соответствующие площади анодных и катодных областей. Последние не всегда известны, но даже в тех случаях, когда вычисления скорости коррозии на основании исходных электрохимических данных невозможны, графический метод оказывается полезным. Нижеследующие доводы не зависят от формы поляризационных кривых и поэтому для простоты они на диаграммах приняты в виде прямых линий.

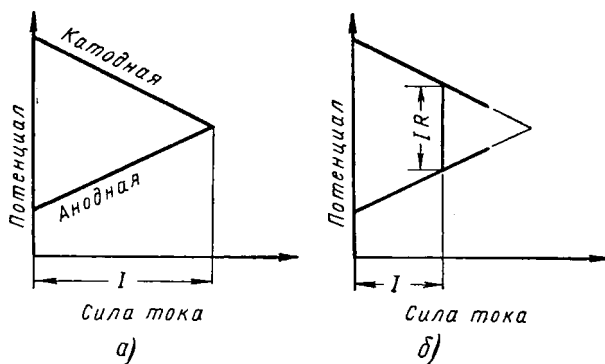
В разбавленных растворах, для того чтобы коррозионный ток мог проходить через (значительное) сопротивление электролита, необходимо сохранение значительной э. д. с. В этом случае коррозионный ток уже не выражается абсциссой точки пересечения, а принимает такое значение  $I$ , при котором расстояние между двумя поляризационными кривыми равно  $IR$ , где  $R$  — сопротивление цепи (в основном растворе, поскольку сопротивлением металла можно обычно пренебречь). Ясно, что этот отрезок (фиг. 156, б) соответствует точно такому напряжению, которое является достаточным, чтобы ток  $I$  шел по сопротивлению  $R^1$ .

Рассмотрим теперь работу Хора со стальными образцами, частично погружавшимися в растворы хлористого калия различной концентрации.



Фиг. 157. Зависимость между скоростью коррозии и концентрацией электролита.

При очень низкой концентрации омическое падение потенциала характеризуется большим отрезком, сила тока мала. Если концентрация удваивается,  $R$  снижается и достаточным является меньший отрезок (однако необходимый отрезок уменьшается не в 2 раза, поскольку  $I$  увеличивается). По мере того как концентрация непрерывно увеличивается, отрезок, характеризующий омическое падение потенциала, непрерывно уменьшается, а сила коррозионного тока увеличивается. Если бы другие факторы не играли роли, то следовало бы ожидать, что коррозионный ток, а следовательно, и скорость коррозии увеличивались бы с концентрацией, подходя асимптотически к значению, которому соответствует точка пересечения (фиг. 157, кривая PQS). Однако в этом вопросе следует учитывать и другой фактор, а именно: снижение растворимости кислорода с повышением концентрации соли, которое приводит к более резкой катодной поляризации. Очевидно,

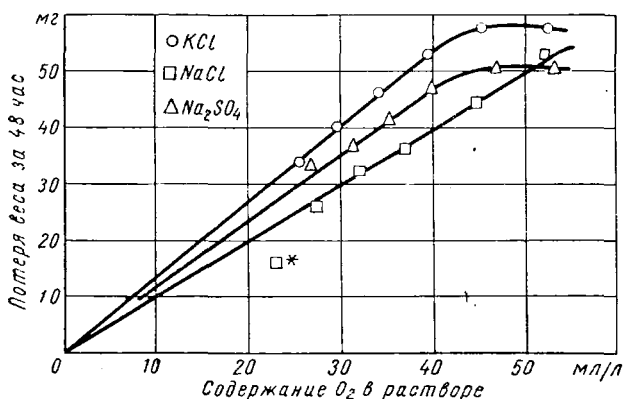


Фиг. 156. Факторы, определяющие коррозионный ток: а — омическим сопротивлением можно пренебречь; б — омическое сопротивление значительное.

<sup>1</sup> В случае стальных образцов, частично погруженных в раствор хлористого калия, разность потенциалов между катодной зоной у ватерлинии и анодной зоной ниже ее, как было найдено в одной из старых работ, равняется около 140 мв в 0,001 М растворе, около 30 мв при концентрации 0,01 М, около 12 мв при концентрации 0,1 М и около 5 мв в случае молярного раствора [6].

это должно сдвинуть точку пересечения к более низким значениям силы тока, в результате чего получается снижение скорости коррозии при более высоких концентрациях (кривая QS на фиг. 157). Небольшие дополнительные усложнения вызываются образованием комплексных анионов при максимальных концентрациях соли, что должно сдвигать андную кривую вниз.

В результате скорость коррозии сначала растет с концентрацией, достигая максимального значения в растворах 0,3—0,6 н (на положение максимума оказывает влияние сорт применяемого железа); при дальнейшем увеличении концентрации скорость коррозии вновь падает. При концентрациях ниже той, которой отвечает максимальная скорость коррозии, главным фактором, контролирующим эту скорость, является электросопротивление;



Фиг.\* 158. Зависимость между растворимостью кислорода и скоростью коррозии железа в атмосфере воздуха при давлении 760 мм рт. ст. (Хор и Эванс).

растворимостях кислорода (низкие концентрации соли в растворе) наблюдается отклонение от прямой линии, так как в этих случаях не концентрация кислорода является контролирующим фактором [7].

**Вычисления скорости коррозии по скорости подачи кислорода.** В тех случаях, когда скорость коррозии контролируется только восполнением израсходованного кислорода, часто должно быть возможно вычислить эту скорость, исходя из чисто физических соображений. Хорошо известно, что скорость диффузии растворенного вещества через слой жидкости сечением  $A$  и толщиной  $h$  равняется  $\frac{(C_1 - C_2)AD}{h}$ , где  $C_1$  и  $C_2$  — концент-

рации у двух поверхностей, а  $D$  — коэффициент диффузии. Если считать, что диффундирующее вещество используется сразу же после того, как оно прибывает к поверхности,  $C_2 \ll C_1$  и скорость диффузии становится равной  $\frac{C_1AD}{h}$ . Как обнаружили Бенгоу и Уормвелл (стр. 93), скорость кор-

розии горизонтально расположенных стальных дисков в 0,1 н KCl в атмосфере кислорода зависит от глубины погружения, если только эта глубина не слишком большая. Для таких случаев, по-видимому, можно вычислить скорость коррозии по скорости восполнения кислорода, хотя существуют условия, когда не только диффузия через слой жидкости решает этот вопрос. При полном теоретическом решении вопроса следует учитывать особые эффекты, наблюдающиеся у обеих границ раздела. Считается, что из числа газовых молекул, ударяющихся о поверхность неперемешивающейся жидкости, лишь немногие фактически проникают в жидкость (процент таких молекул увеличивается, если жидкость находится в бурном движении), так что нельзя считать, что жидкость на поверхности раздела с кислородом обяза-

при более же высоких концентрациях таким фактором является растворимость кислорода. В кривых зависимости скорости коррозии, наблюдавшейся в растворах хлористого калия, хлористого натрия и сернокислого натрия различных концентраций, от растворимости кислорода, построенных Хором (фиг. 158), отмечается прямолинейная зависимость при низких значениях растворимости кислорода (что соответствует высоким концентрациям соли в растворе). При более высоких

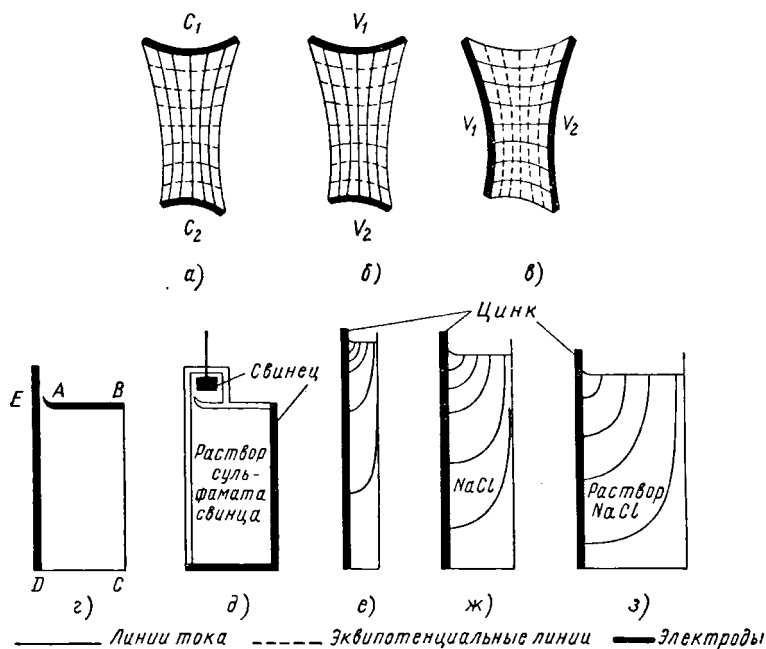
тельно им насыщена. Дополнительные осложнения могут возникнуть в результате накопления продуктов коррозии, оказывающих в некоторых случаях влияние на продвижение кислорода. Однако эти факторы не слишком усложняют теоретические вычисления, и вычисленные значения скоростей коррозии могут хорошо соответствовать наблюдаемым значениям. Такие вычисления, конечно, не затрагивают электрических величин, но соответствие, если оно получается, не обозначает, что механизм коррозии полностью погруженных образцов не электрохимический (работа Нордхоффа, описанная на стр. 784, является веским доказательством в пользу ее электрохимического характера). Такое соответствие просто означает, что фактором, определяющим скорость коррозии, является доступ кислорода и что потенциалы анодных и катодных участков устанавливаются такими, что сила тока точно соответствует потребляемому кислороду по мере его поступления; при этом, конечно, все находится в соответствии с законом Ома.

В условиях полного погружения в неперемешивающемся растворе скорость коррозии падает с повышением концентрации соли в связи с уменьшением растворимости кислорода. Максимальная скорость коррозии железа в растворах хлористого калия (которая, по данным Хора, в случае неполностью погруженных образцов, когда имеется зона мениска, где восполнение кислорода происходит легко, имеет место в растворах с нормальностью 0,3—0,6) в случае полностью погруженных образцов, как было обнаружено Бенгоу (стр. 93), наблюдается в растворах 0,001—0,01 *н*. Точное значение концентрации зависит от сечения сосуда, в котором производятся опыты, а также от других факторов. На скорость коррозии полностью погруженных образцов оказывает большое влияние вибрация и температурные перепады в растворе; в отношении частично погруженных образцов эти факторы оказывают значительно меньшее влияние.

Вычисление скорости коррозии частично погруженных образцов на основании чисто физических соображений представляет значительно большие математические трудности, чем в случае полностью погруженного образца при расположении его параллельно поверхности раздела раствор — газ; эти трудности были изрядно преодолены Бианки, который воспользовался аналогией, существующей между диффузией под действием градиента концентраций (фиг. 159, *а*), и переносом электричества под действием градиента потенциала (фиг. 159, *б*). Если два электрода, расположенные у противоположных стенок сосуда элемента неправильной формы, в котором содержится раствор соли металла электродов, поддерживать при постоянных потенциалах  $V_1$  и  $V_2$ , то можно провести исследование в объеме раствора с помощью электролитического ключа по методу, аналогичному методу, применявшемуся Агаром (стр. 781), и проследить ход эквипотенциальных линий. Линии тока пересекут эквипотенциальные линии под прямым углом. Можно также применить близкую по форме (фиг. 159, *в*) ячейку с электродами по бокам, тогда общий рисунок сохраняется, но линии тока занимают места эквипотенциальных линий, и наоборот. Подставляя концентрацию взамен потенциала и электропроводность взамен коэффициента диффузии, можно получить требующиеся данные о скорости диффузии и об изменениях концентрации. Такие опыты дают нужные результаты в том случае, если нет поляризации, и Бианки нашел, что это требование выполняется в случае свинцовых электродов в растворе сульфата свинца. В этом случае мы по существу имеем ячейку, контролируемую омическим сопротивлением.

Если принять этот метод для определения количества кислорода, поступающего к вертикально расположенному металлическому образцу, частично погруженному в раствор, то, на первый взгляд, работа должна заключаться в создании электролитической ванны (фиг. 159, *г*), ограниченной сверху горизонтальным электродом, осторожно загнутым слева так, чтобы была получена форма мениска; вертикальный электрод должен быть расположен тоже

слева. Сила электрического тока, проходящего между ними, должна отвечать диффузии кислорода из воздуха к металлу при коррозионных испытаниях. Однако трудности проведения эксперимента с двумя электродами, так близко расположенными между собой, с риском короткого замыкания и возможными ошибками вследствие поляризации, по-видимому, нелегко преодолеть. Эти трудности можно легко обойти, принимая сопряженную схему, показанную на фиг. 159, д. Бианки, работая с такой ячейкой, получил поразительное соответствие между скоростью восполнения кислорода, вычисленной



Фиг. 159. Распределение эквипотенциальных линий и линий тока в различных ячейках (Бианки):

а—д — метод, основанный на сопряженных кривых; е—з — влияние формы сосуда.

указанным образом, и этой же скоростью, определенной при коррозионных испытаниях цинка. Не во всех случаях этим методом можно пользоваться. Он не учитывает осложнений, вызываемых продуктами коррозии, являющимися физическим препятствием для диффузии кислорода; в этом методе не учитывается также, что продукты коррозии могут химически реагировать с кислородом, используя его; в нем принимается, что кислород, диффундирующий к одной поверхности, участвует в локальных катодных реакциях (что может быть и неправильно). Однако из изучения эквипотенциальных линий, полученных на моделях, следует, что при коррозионных испытаниях большая часть кислорода диффундирует к мениску и влияние этих усложняющих факторов не представляет серьезных помех. Работа Бианки по этому вопросу, а также по другим коррозионным проблемам заслуживает тщательного изучения [8].

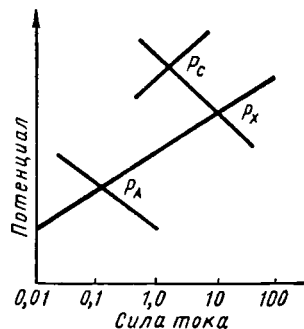
**Дальнейшее развитие графического метода.** Скорость коррозии металла в растворе, обладающем достаточно хорошей электропроводностью, чтобы можно было пренебречь омическим падением напряжения  $IR$ , определяется точкой пересечения катодной и анодной поляризационных кривых, как это видно из фиг. 156 где для удобства они выражены в виде прямых линий. Экспериментальные измерения, выполненные Хором (фиг. 151), показывают, что при построении графика зависимости  $I$  от потенциала точки действительно

ложатся близко к прямой линии. Как уже упоминалось, это может быть вызвано тем, что значительная часть измеряемой поляризации обусловлена падением напряжения на сопротивлении узких путей к небольшим участкам, где в любой данный момент происходят анодная и катодная реакции. Если имеется электрохимическая поляризация, то прямолинейной зависимости можно было бы ожидать между  $\lg I$ , а не  $I$  и потенциалом. Если рассматривается область, достаточно удаленная от равновесия, можно пренебречь вторым экспоненциальным членом выражения, представляющим обратную реакцию, и если пренебречь местными изменениями концентрации (которые могут иметь большое значение при очень больших плотностях тока), то поляризацию можно выразить через  $b \lg \frac{i}{i_0}$ . В усло-

виях, близких к равновесным, можно получить две прямые линии, нанося зависимости логарифмов двух направленных в противоположные стороны токов от потенциала. Суммарная сила тока равняется разности между этими двумя токами.

Стерн и Джири разбирают диаграммы для условий, когда зависимость между  $\lg I$  и потенциалом выражается прямыми линиями (фиг. 160). Они пользуются полулогарифмической шкалой и рассматривают факторы, определяющие эффективные потенциалы на катодных и анодных участках корродирующего образца. Потенциал основной анодной поверхности, если ток не течет между ней и основной катодной поверхностью, определяется условием равенства скоростей двух противоположных реакций ( $M \rightarrow M^{2+}$  и  $M^{2+} \rightarrow M$  для двухвалентного металла). Установившийся потенциал определяется точкой пересечения  $P_A$  двух прямых линий, представляющих (в логарифмической шкале) противоположно направленные токи. Точка пересечения дает ток обмена. Аналогичным образом потенциал основной катодной поверхности при отсутствии тока между анодными и катодными поверхностями определяется пересечением  $P_C$  двух других прямых (представляющих, возможно, реакции  $O_2 \rightarrow OH^-$  и  $OH^- \rightarrow O_2$  соответственно); ток обмена в данном случае отличается от тока обмена в  $P_A$ . Если теперь предположить, что основные анодные и катодные поверхности контактируют друг с другом и коррозионный процесс может иметь место (с анодной реакцией  $M \rightarrow M^{2+}$  и катодной  $O_2 \rightarrow OH^-$ ), то коррозионный ток можно определить, продолжив линии для реакции  $M \rightarrow M^{2+}$  из точки  $P_A$  и для реакции  $O_2 \rightarrow OH^-$  из  $P_C$  до пересечения в точке  $P_X$ . Ордината этой точки представляет потенциал корродирующего образца, а абсцисса — коррозионный ток (в логарифмической шкале), из которого легко вычислить скорость коррозии. Стерн и Джири признают возможность влияния концентрационных изменений при больших силах тока; читатель должен также учитывать влияние омического сопротивления в узких путях к поверхности металла. Их работа заслуживает изучения [9].

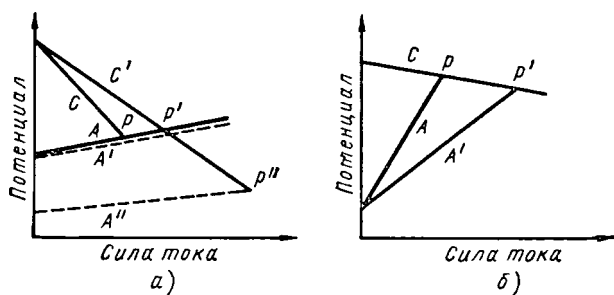
Сила тока между двумя контактирующими металлами. Уэйбер рассмотрел математически вопрос о силе тока, протекающего между двумя металлами, находящимися в контакте и являющимися соответственно анодом и катодом, при различных геометрических сочетаниях. Сила тока (а следовательно, и скорость коррозии) между контактирующими металлами, как правило, определяется как поляризацией, так и сопротивлением, но при прочих равных условиях в случае малых размеров преобладает роль поляризации, а в случае больших размеров — сопротивление. Это положение было также выявлено Хором и Агаром. Это может служить еще одним примером того



Фиг. 160. Диаграмма, показывающая роль факторов, определяющих коррозионный ток и стационарный потенциал, в случае, когда кинетика реакций подчиняется уравнению Тафеля (Стерн и Джири).

(о чем упоминалось в главе XIX), что можно допустить большую ошибку при определении поведения металла в крупных установках на основании результатов лабораторных испытаний, производящихся на небольших образцах, если только весь вопрос не проанализировать тщательно с точки зрения влияния размеров [10].

**Катодный и анодный контроль.** В работе Хора со сталью в 0,05 *N* KCl (фиг. 151, стр. 783) катодная кривая имела крутой наклон, а анодная была почти горизонтальной. В этом случае очевиден катодный контроль, т. е. контроль, определяемый восполнением кислорода. Возможны также случаи с анодным контролем. Схематически оба эти случая показаны на фиг. 161, *а* и *б*. Ясно, что в первом варианте любой фактор, облегчающий анодную реакцию, даже в такой степени, что наклон анодной кривой уменьшается вдвое, увеличит коррозионный ток (определяемый



Фиг. 161. Диаграмма, иллюстрирующая случаи коррозии с катодным и анодным контролем:

*а* — катодный контроль; *б* — анодный контроль.

точкой пересечения) лишь незначительно. Наоборот, фактор, уменьшающий крутизну катодной кривой, значительно увеличит коррозионный ток (от абсциссы точки *P* до абсциссы точки *P'*), а следовательно, и скорость коррозии. В случае анодного контроля (фиг. 161, *б*) соблюдается обратная зависимость.

Катодный контроль, обусловленный ограничением доставки кислорода,

встречается часто, например, при коррозии железа в растворе хлоридов. Анодный контроль (когда анодная поляризационная кривая имеет крутой наклон) — менее частое явление; примерами в данном случае могут служить коррозия стали в некоторых растворах, содержащих одновременно ионы хлора и  $\text{CO}_3^{2-}$ , в которых наблюдается частичное, но не полное, торможение коррозионного процесса, а также коррозия магния в некоторых растворах, содержащих одновременно хлористые и фтористые соли [11].

Даже в тех случаях, когда анодная кривая идет почти горизонтально, любая добавка, сдвигающая ее в отрицательном направлении (например, от *AP'* до *A''P''* на фиг. 161, *а*), повышает ее скорость (от *P'* до *P''*).

Примером может служить влияние сульфида на коррозию железа в растворе хлорида, когда ионы  $\text{S}^{2-}$  не только катализируют анодную реакцию, но и удерживают концентрацию  $\text{Fe}^{2+}$  на низком уровне [12].

**Влияние примесей на коррозию с кислородной деполяризацией.** На стр. 86, 293 отмечалось, что в то время как примеси оказывают большое влияние на коррозию цинка в кислотах, где катодной реакцией является выделение водорода, их влияние незначительно в случае коррозии цинка, частично погруженного в раствор хлористой соли, т. е. в случае, когда катодный процесс заключается в восстановлении кислорода. Бианки обнаружил, что влияние примесей на скорость коррозии в таких случаях может зависеть от формы сосуда, в котором производится опыт. Он изучал поведение образцов цинка, предварительно обрабатывавшихся в кислоте, что приводит к концентрированию катодных примесей в цинке на поверхности, испытывая их при неполном погружении в нейтральном растворе хлористого натрия в узких и в широких сосудах (фиг. 159, *е*, *ж* и *з*). Как правило, коррозия в широком сосуде протекала быстрее, чем в узком. Образцы цинка, не обрабатывавшиеся в кислоте, корродировали медленнее, причем скорость коррозии не зависела от формы образца. Ясно, что катодные примеси действуют,

как участки, благоприятствующие катодному восстановлению кислорода. Вне зависимости от того, производилась ли обработка в кислоте или нет, кислород, диффундируя, должен последовательно преодолеть два «сопротивления»; первое заключается в преодолении поверхности раствора, которая в широком сосуде занимает большее пространство, чем в узком, а второе — в преодолении узких путей к участкам, где происходит катодное восстановление. Если таких участков много (как в случае образцов, подвергавшихся предварительной обработке в кислоте), то первое сопротивление определяет скорость процесса, так что в довольно широких сосудах коррозия происходит быстрее, чем в очень узких. Однако, в случае широких сосудов, благодаря более легкому доступу кислорода к анодным поверхностям (где кислород может действовать как ингибитор), скорость коррозии вновь снижается. При редком расположении катодных участков (как например, в случае образцов, не подвергавшихся обработке в кислоте) узкие пути к ним определяют скорость коррозии: она замедляется и перестает зависеть от формы сосудов. Эти положения объясняют результаты опытов Бианки [8].

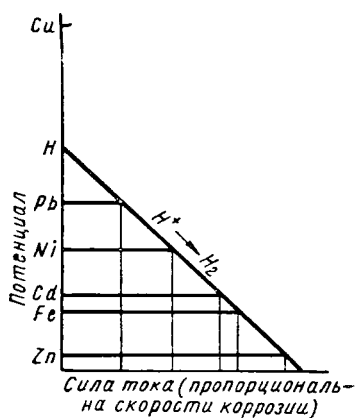
Бианки опубликовал также критический обзор ранних работ Тедта, Делахэ и своих коллег Пионтелли и Поли. Ясно, что в зависимости от условий, в некоторых случаях характер катодной поверхности имеет существенное значение, в других — нет. Он также подчеркивает тот факт, что из двух стадий процесса восстановления кислорода  $[(1) O_2 \rightarrow H_2O_2, (2) H_2O_2 \rightarrow OH^-]$  перенапряжение первой (на платине) мало, а второй — велико, так что обе они протекают почти при одном и том же потенциале. Этим можно объяснить, почему некоторым экспериментаторам не удалось обнаружить промежуточный продукт — перекись водорода; это удалось сделать лишь на немногих металлах, например на цинке.

Обзор, а также статьи, упоминаемые в нем, заслуживают тщательного изучения [13].

#### СРАВНЕНИЕ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ, ОПРЕДЕЛЕННЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО И ВЫЧИСЛЕННЫМИ

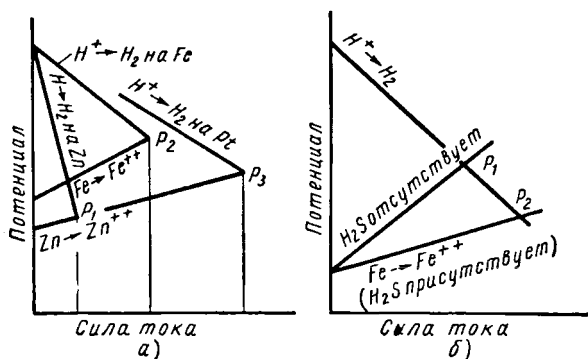
**Общие положения.** Применяя графический метод к случаю коррозии в кислотах, обычно можно использовать точки пересечения двух поляризационных кривых для вычисления скорости коррозии. Отрезком  $IR$  можно пренебречь, поскольку анодные и катодные участки очень близки друг другу, так что значение  $R$  мало.

Если бы процесс коррозии в кислоте, не обладающей окислительными свойствами, контролировался только катодной реакцией (образованием водорода) и если бы катодная поляризационная кривая была бы одной и той же для всех поверхностей, то порядок, в котором расположились бы различные металлы по скоростям их коррозии, был бы таким же, что и порядок, в котором располагаются электродные потенциалы этих металлов. Это схематически изображено на фиг. 162. Металлы, обладающие в ряду нормальных потенциалов (стр. 228) более положительным потенциалом, чем водород, корродируют в этих кислотах лишь в течение небольшого отрезка времени, требующегося для того, чтобы в растворе образовалась определенная, очень небольшая концентрация ионов рассматриваемого металла.



Фиг. 162. Гипотетическое изображение скоростей коррозии ряда металлов в кислоте в случае, если катодная поляризация является единственным фактором, контролирующим скорость коррозии, и если она одинаковая для всех металлов.

Но на практике это далеко не так. Перенапряжение на цинке значительно больше, чем на железе, и катодная кривая в случае цинка поэтому идет круче. Так, цинк растворяется в слабой серной кислоте медленнее, чем железо, несмотря на то, что его потенциал более отрицательный (фиг. 163, а). Коррозионные токи этих двух металлов определяются соответственно точками пересечения  $P_1$  и  $P_2$ . Наличие примесей в цинке или добавление к кислоте следов соли платины приведет к резкому увеличению скорости его коррозии. Контакт с платиной — металлом с очень низким водородным перенапряжением (вследствие чего его катодная кривая идет значительно более полого) сильно ускоряет коррозию цинка, сдвигая точку пересечения к  $P_3$ .



Фиг. 163. Влияние:

а — добавки соли платины на скорость коррозии цинка и железа в кислоте (схема); б — сероводорода на скорость коррозии железа (схема).

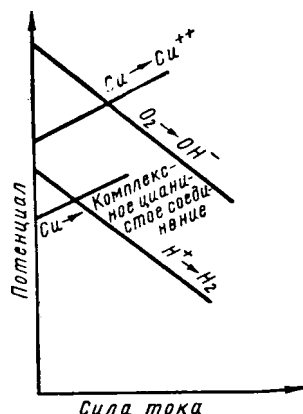
Наличие сероводорода благоприятствует анодному растворению железа, сдвигая точку пересечения от  $P_1$  к  $P_2$  (фиг. 163, б) и увеличивая, таким образом, скорость коррозии. Но следы олова или меди в растворе (медь, возможно, переходит в раствор из стали), соединяясь с сероводородом, переводят его в осадок, и скорость коррозии падает (стр. 292).

Если кислоту разбавить, то кривая для реакции разряда водорода сдвигается вниз (на 58 мВ на каждую единицу pH) и скорость коррозии снижается. Можно было бы ожидать, что в щелочных растворах коррозия не сможет протекать. Но образование комплексных ионов (вроде  $ZnO_2^{2-}$ ) сдвигает вниз также и анодную кривую. Начальная э. д. с. коррозионного процесса в щелочном растворе такого же порядка, как и в кислоте, поскольку обе кривые сдвинулись вниз.

В цианистых растворах, несмотря на их щелочной характер, коррозия часто может происходить значительно интенсивнее, чем в кислотах, вследствие того, что в таких растворах концентрация простых катионов поддерживается на низком уровне. Так, медь, которая не растворяется в разбавленном растворе серной кислоты в отсутствие кислорода, корродирует в растворе цианистого калия (фиг. 164).

**Железо в кислом растворе соли.** Коррозия в отсутствие кислорода исследовалась в двух важных работах Стерна [14].

Он первый исследовал коррозию чистого железа в растворах хлористого натрия, подкисленных соляной кислотой до различных значений pH при полном отсутствии кислорода. Коррозия протекала равномерно без образования язв или межкристаллитного разъедания, но после длительного воздействия среды на металл было обнаружено, что некоторые плоскости кристаллов



Фиг. 164. Влияние цианистых солей на коррозию меди.



разъедены больше других. Скорость коррозии определялась периодическим отбором проб раствора и анализом их на железо колориметрически с помощью ортофенантролина. Из этих данных вычислялся коррозионный ток; при этом принималось, что коррозия имела только электрохимическую природу. Тщательные измерения были выполнены для определения того, как снижается скорость коррозии при наложении на железо катодного тока от внешнего источника. При этом проводились также измерения потенциала как в отсутствие, так и при катодной поляризации. Полученные кривые зависимости  $E - \lg I$  для растворов с различным рН расходятся при низких плотностях тока, но практически сливаются в одну прямую линию при большей поляризации, что говорит о протекании катодного процесса в соответствии с уравнением Тафеля. Из электрохимии известно, что в той части кривой, где наблюдается постоянный наклон (равный  $b$  в уравнении Тафеля), перенапряжение  $\eta$  определяется выражением  $\eta = b \lg I/I_0$ , где  $I_0$  — ток обмена, который можно определить, экстраполируя кривую Тафеля до обратимого потенциала водородного электрода. Как правило,  $I$  является суммой тока, наложенного от внешнего источника, и тока, обусловленного действием локальных коррозионных элементов; если же внешней поляризации нет, то стационарный потенциал по отношению к обратимому потенциалу водородного электрода при рН коррозионной среды равен:

$$E_{кор} = -b \lg \frac{I_{кор}}{I_0}.$$

Поскольку  $b$  известно из наклона прямолинейной части кривых, полученных для различных рН, измерение  $E_{кор}$  является методом определения  $I_{кор}$ . Как видно из табл. 31, было получено очень хорошее соответствие между вычисленными и определенными экспериментально токами коррозии.

Таблица 31

Вычисленные и определенные экспериментально значения коррозионных токов при коррозии с водородной деполяризацией в подкисленных растворах, содержащих 4% NaCl (Стерн)

Характеристики	Значения	
рН . . . . .	0,96	2,0
Плотность тока обмена $i_0$ в $\text{мкА/см}^2$ . . . . .	0,10	0,11
$b$ из уравнения Тафеля (по наклону кривой) в $v$ . . . . .	0,100	0,100
Стационарный потенциал $E_{кор}$ . . . . .	0,203	0,201
Сила тока, вычисленная из электрохимических измерений, в $\text{мкА}$ . . . . .	10,5	11,0
Сила тока, определенная на основании результатов химического анализа растворов . . . . .	11,1	11,3

Характер изменения электродного потенциала в зависимости от наложенной силы тока  $I_{внеш}$  также хорошо совпадал с вычисленным из уравнения

$$\eta = -b \lg \frac{I_{внеш} + I_{кор}}{I_0}.$$

Стерн отмечает, что не ко всем случаям можно применять этот электрохимический метод вычисления скорости коррозии; существует много ограничений, к числу которых, в частности, относятся: 1) необходимость полного отсутствия деполяризаторов (например, кислорода)<sup>1</sup>; 2) необходимость

<sup>1</sup> Метод для нейтральных растворов был предложен Энгелем [15].

отсутствия концентрационной поляризации и омического падения напряжения. Принятая им методика требует также, чтобы для исследуемой поверхности зависимость между потенциалом и  $\lg I$  соответствовала уравнению Тафеля.

В своей второй работе Стерн изучил влияние небольших количеств легирующих элементов на коррозию железа в кислых растворах хлористого натрия ( $pH = 1$  и  $2$ ) и децимолярных растворах лимонной и яблочной кислот. В этой работе было найдено, что сера, фосфор и углерод стимулируют коррозию, а медь и марганец эффективно противодействуют вредному влиянию серы. Эти результаты целесообразно рассматривать в связи с результатами, полученными Хором и Хавенхэндом (стр. 292).

Метод, основанный на принципах, несколько напоминающих принципы, использованные Стерном, был предложен Окамото, Нагаяма и Сато на 8-м заседании Комитета по термодинамике и электрохимической кинетике (С. I. Т. С. Е.) в 1956 г.

Бонгоффер и Иена ранее изучали поведение одиннадцати сортов железа в серной кислоте, измеряя потенциал при различной плотности тока. Наклон прямых линий, отображающих зависимость между потенциалом и плотностью тока, можно рассматривать как «поляризационное сопротивление», которое, по мнению Стерна, не является омическим сопротивлением, а возникает в связи с тем, что разность между двумя экспоненциальными зависимостями может дать прямую линию. Было найдено, что поляризация связана прямолинейной зависимостью с током обмена, а также обратной зависимостью с коррозионным током. Это важно в связи с тем, что показывает путь вычисления скорости коррозии на основании результатов простых электрических измерений [16].

Недавно Стерн совместно с Вейзертом разработал многообещающий достаточно универсальный метод. Он основан на измерениях силы тока, вызывающей определенный сдвиг потенциала (не превышающий  $10\text{ мВ}$ , так как в противном случае кривая зависимости  $E$  от  $I$  перестает быть прямолинейной). Для системы, контролируемой электрохимической поляризацией, силу тока можно определить с помощью уравнения

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_A \beta_c}{2,3 I_{кор} (\beta_A + \beta_c)},$$

где  $\beta_A$  и  $\beta_c$  — наклоны прямых Тафеля в логарифмических анодных и катодных кривых. В системах, в которых скорость коррозии контролируется концентрационной поляризацией (например, в случае, когда контролирующим фактором является диффузия кислорода),  $\beta_c \gg \beta_A$ , в связи с чем

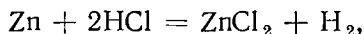
$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_A}{2,3 I_{кор}}.$$

Если  $\beta_A$  и  $\beta_c$  известны, то коррозионный ток может быть вычислен с приемлемой степенью точности. Даже если они неизвестны, то можно сделать приближенную оценку этой величины. Теоретически, в тех случаях, когда скорость коррозии контролируется только диффузией, например, кислорода к катодной поверхности,  $\beta_c$  равняется бесконечности, но при контроле электрохимической поляризацией значение  $\beta_c$  может достигать даже до  $0,06$ , значение  $\beta_A$  же на практике имеет значение в пределах от  $0,06$  до  $0,12$ . Несмотря на кажущийся широкий диапазон значений для  $\beta$ , величина  $\beta_A \beta_c / (\beta_A + \beta_c)$  меняется сравнительно мало, так как  $\beta_A$  и  $\beta_c$  имеются как в числителе, так и в знаменателе. Поэтому, даже не зная значений  $\beta$ , скорость коррозии можно оценить с точностью в пределах  $50\%$  в сторону занижения и  $100\%$  в сторону завышения, но в некоторых случаях может потребоваться экспериментальная проверка. Данные из большого числа источников находятся в соответствии с теоретическими прогнозами. Поскольку

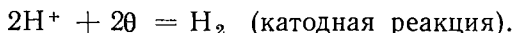
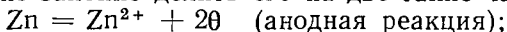
скорости коррозии могут меняться в пределах шести порядков значений, нужно строить логарифмические зависимости. При построении зависимости  $\lg \frac{\Delta E}{\Delta I}$  от  $\lg I_{кор}$  (или от  $\lg J_0$ , в случае если исследуются равновесные системы) точки ложатся близко к прямой линии с наклоном, соответствующим теоретическому. Работа Стерна и Вейзерта (Американское общество по испытанию материалов) находится в печати.

**Вопрос о раздельных анодных и катодных участках в случае коррозии с водородной деполяризацией.** В вопросе о территориальном распределении участков, на которых происходят электродные реакции, в случае коррозии, протекающей с водородной деполяризацией, нет единого мнения.

При коррозии технического цинка в кислоте можно видеть, как водород выделяется с участков, где накапливается черный шлам из примесей, и имеются доказательства того, что катодный процесс действительно происходит на этом шламе (стр. 294). На чистых же металлах, в особенности на цинковой амальгаме (применявшейся в опытах Вагнера и Трауда), вполне вероятно, что анодные и катодные реакции протекают на смежных участках, а возможно, на одном и том же участке, чередуясь во времени. Если даже анодные и катодные реакции происходят так близко друг к другу во времени и пространстве, что общий процесс может быть выражен одним уравнением



то все равно вполне законно делить его на две такие части, как



Измеряемый потенциал соответствует тому значению, когда катодная и анодная реакции протекают с одинаковыми скоростями.

Представление о стационарном потенциале с успехом было применено в лаборатории Хаккермана при исследовании коррозии железа в кислоте, при наличии в растворе окислителей и без них. Скорость коррозии в 2 *n* HCl в отсутствие воздуха не зависела от скорости перемешивания, но в кислоте, насыщенном воздухом, при вращении образцов она увеличивалась в 1,6 раза. Эти результаты дают основание считать, что скорость растворения в кислоте, не обладающей окислительными свойствами, контролируется обеими реакциями коррозионного процесса (катодной и анодной) и не зависит от концентрации ионов двухвалентного железа. При наличии кислорода в системе он катодно восстанавливается и увеличивает скорость растворения, которая затем становится зависимой от скорости восполнения кислорода, как это было обнаружено в старой работе Ван-Наме, Уитмена и др. (см. ниже).

В тех случаях, когда коррозионный процесс контролируется скоростью восполнения какого-нибудь важного реагента (например, кислорода или ионов водорода), никакие электрохимические факторы не входят в уравнение, выражающее скорость коррозии. Это не значит обязательно, что механизм перестал быть электрохимическим, а говорит только о том, что скорость электрохимических процессов приспособляется к скорости восполнения этого реагента, как это объяснено на стр. 789). Как правило, скорость коррозии на поверхности *A*, выраженная в грамм-эквивалентах, можно выразить в виде  $CDA/\delta$ , где *D* — коэффициент диффузии основного реагента, *C* — его концентрация в объеме электролита (также выраженная в грамм-эквивалентах), а  $\delta$  — толщина неподвижного диффузионного слоя ( $\delta$  уменьшается с увеличением скорости перемешивания). Если не принимаются специальные меры для поддержания постоянства *C*, то скорость коррозии со временем падает, поскольку реагент используется и раствор постепенно обедняется им. Процесс обеднения иногда выражают через

$$dx/dt = kA(a - x)/V$$

или

$$k = \frac{-2,3V}{A} \cdot \frac{1}{t} \lg(a - x),$$

где  $A$  — площадь испытуемого образца;  
 $(a - x)$  — количество основного реагента в  $V$  литрах раствора по истечении отрезка времени  $t$ ;

$k$  — константа.

Эти вопросы, а также вопросы коррозии в кислотах при наличии окислителей разбираются в [17].

При толковании результатов последующей работы, выполненной в лаборатории Хаккермана, по замедлителям аминного типа, тормозящим коррозию довольно чистого железа в соляной кислоте, было использовано представление об однородной поверхности, не делящейся на участки, специально предназначенные для анодной или катодной реакции. Авторы этой работы признают, что их метод подхода может оказаться неподходящим в случае сталей, «в которых другие фазы, кроме основной, могут оказывать значительное влияние». Полученные ими результаты могут быть объяснены, «если принять однородность поверхности металла и равномерную адсорбцию». Все исследованные ими амины тормозили как катодную, так и анодную реакции, причем обычно преимущественно тормозилась анодная реакция [18].

### СТИМУЛИРОВАНИЕ АНОДНОГО ПРОЦЕССА

**Анодное поведение металлов.** Если образец металла сделать анодом в коррозионно-активной жидкости наложением внешней э. д. с., то скорость его коррозии обычно увеличивается, и если сила наложенного тока значительно превосходит силу коррозионного тока (без наложения внешнего тока), то скорость растворения обычно можно достаточно точно высчитать на основании закона Фарадея с помощью данных, приведенных в табл. 32.

Таблица 32

Электрохимические эквиваленты в граммах на кулон

Реакция	Эквивалент в г/кулон	Реакция	Эквивалент в г/кулон
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$	$0,96 \cdot 10^{-4}$	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^{+}$	$11,18 \cdot 10^{-4}$
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$	$5,82 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	$6,17 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+}$	$6,58 \cdot 10^{-4}$	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	$10,73 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$		

Так, 1 а-ч должен растворять 1,04 г чистого железа (в виде двухвалентных ионов), 1,22 г цинка или 3,86 г свинца. Тем не менее, известно много случаев, когда скорость растворения значительно меньше или значительно больше, чем это соответствует эквиваленту по силе тока. Это было показано в ранней работе Роудона и Гросбека, посвященной анодному растворению большого числа металлов [19].

Отклонение от вычисленной скорости коррозии происходит в тех случаях, когда металл переходит в раствор в виде ионов различной валентности. Алюминий и магний иногда растворяются так, как будто их валентности меньше 3 и 2 соответственно. Важной причиной превышения скорости растворения над значениями, получающимися на основании вычислений по силе тока, является то, что не во всех случаях можно пренебречь скоростью коррозии в отсутствие внешнего тока. Еще большее несоответствие может наблюдаться

в тех случаях, когда анодный ток расходуется на растворение границ зерен, в результате чего сами зерна механически выпадают, не участвуя в процессе растворения металла. При этом потери веса значительно превосходят вычисленные значения. Это может иметь место и в случае сравнительно чистого металла, как было показано в обширных работах Джефери по исследованию свинцовых, медных и серебряных анодов в растворах азотнокислых солей и оловянных и алюминиевых анодов в щавелевокислых растворах [20].

Случай, когда скорость коррозии меньше вычисленных значений относится к пассивности полной или частичной. Если металл полностью становится пассивным, ток расходуется главным образом на выделение кислорода. Скорость коррозии при этом очень мала, причем часто процесс принимает иной характер; так, активный железный анод обычно растворяется количественно в виде двухвалентных ионов, а в случае пассивного железного анода коррозия едва обнаруживается, причем железо переходит в раствор в трехвалентном состоянии (иногда в щелочных растворах — в шестивалентном состоянии). Много исследований посвящено условиям, при которых металлический анод становится пассивным, и в особенности вопросу о связи между начальной плотностью тока и временем пассивации. К этому вопросу мы сейчас и переходим.

**Время пассивации в условиях движения электролита.** В случае вертикально расположенного анода, когда тяжелые продукты коррозии могут спадать под влиянием силы тяжести, условия, необходимые для образования пленки, при низких плотностях тока вообще не могут быть достигнуты. Даже при сравнительно высоких плотностях тока можно избежать возникновения пассивности на любом аноде (вне зависимости от его геометрических параметров), если раствор около анода находится в состоянии бурного движения. Как правило, существует минимальная плотность тока  $\omega_0$ , ниже которой пассивность вообще не наступает. Эту плотность тока можно считать эквивалентной скорости удаления продуктов коррозии конвекцией или перемешиванием. При плотностях тока выше  $\omega_0$  пассивация рано или поздно наступает. Время, необходимое для установления пассивности, часто обратно пропорционально наложенной плотности тока  $\omega$ , за вычетом только что упоминавшейся плотности тока  $\omega_0$ . Этого и следовало ожидать, если для образования пассивности требуется пленка определенной толщины. Другими словами, время пассивации  $t_p$  равняется  $(\omega - \omega_0) / Q$ , где  $Q$  имеет постоянное значение.

Такую зависимость можно было ожидать без особых допущений, но первый случай, когда она была установлена (золото в растворе хлорида), по-видимому, связан с другими факторами. Сами факты, установленные Шаттом и Уолтоном и подтвержденные Армстронгом и Батлером, не вызывают сомнения, но они были интерпретированы этими авторами по-разному. В случае нормального раствора соляной кислоты прямая линия, показывающая зависимость между  $\omega$  и  $1/t_p$  при высоких плотностях тока, почти не зависела от того, было ли перемешивание раствора бурное или слабое. Однако при низких плотностях тока с ослаблением движения жидкости значительно снижались значения  $t_p$ . Замена раствора хлорида на сульфатный приводила к уменьшению значения  $\omega_0$ , а также  $Q$ , которое в этом случае приблизительно соответствует количеству электричества, требующегося для образования мономолекулярного слоя  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

По-видимому, здесь участвуют два фактора. При низких плотностях тока наступление пассивности запаздывает (или вообще не происходит), если перемешивание настолько быстро удаляет продукты коррозии, что образование пленки становится невозможным. Влияние аниона, который не должен заметно изменять скорость удаления растворимых продуктов коррозии, лучше всего объясняется, если принять в расчет возможность других анодных реакций, используя при этом представление, высказанное Пионтелли

(стр. 817) о слое адсорбированных (ориентированных) молекул воды. Если принять, что ионы золота не могут легко пройти через этот слой, то в отсутствие хлор-ионов действие скачка потенциала на аноде будет заключаться не в том, чтобы удалить ионы золота из решетки в раствор, а в том, чтобы отделить ионы водорода от адсорбированных молекул воды (передвигая их в направлении катода), так что кислород остается на металле; образуется оксидная пленка и металл становится пассивным. Если, однако, в растворе имеются ионы хлора, они адсорбируются и нарушают слой молекул воды, в связи с чем золото может перейти в раствор<sup>1</sup>.

Это несколько напоминает точку зрения, принятую 25 лет назад Шаттом и Уолтоном, согласно которой перед переходом золота в раствор должна иметь место адсорбция хлор-ионов. Если скорость адсорбции пропорциональна концентрации  $\text{Cl}^-$  в растворе, то предельная скорость растворения золота должна быть пропорциональна  $[\text{Cl}^-]$ , и если плотность тока превысит плотность тока, соответствующую этой скорости, то начнут играть роль ионы  $\text{OH}^-$ , что приведет к образованию пленки и пассивности. Шатт и Уолтон обнаружили пропорциональность между  $\omega_0$  и  $[\text{Cl}^-]$ , что легко таким образом объясняется. Они также нашли, что в 1*н* KCl, если pH превышает 10,8, то  $t_p$  внезапно падает. Они считают, что при значениях pH выше указанного, самопроизвольная адсорбция ионов  $\text{OH}^-$  может конкурировать с адсорбцией ионов  $\text{Cl}^-$ .

Армстронг и Батлер получили такую же линейную зависимость между  $\omega$  и  $1/t_p$  в перемешиваемых растворах хлорида; они объясняют ее, рассматривая диффузию ионов  $\text{Cl}^-$  сквозь обедненный этими ионами слой, примыкающий к аноду. Скорость диффузии должна быть пропорциональна  $[\text{Cl}^-]$  и, если она достаточна для обеспечения хлор-ионами процесса растворения, то пассивность никогда не наступит, что должно объяснять приблизительную пропорциональность между  $\omega_0$  и  $[\text{Cl}^-]$ . Вполне возможно, что именно по этому механизму и идет процесс в отсутствие перемешивания. Различные точки зрения могут иметь значение в разных условиях и поэтому они заслуживают изучения [21].

Робертс и Шатт нашли те же зависимости при изучении хромового анода [22].

**Время пассивации в перемешиваемых растворах.** Фундаментальные исследования Мюллера с сотрудниками были в значительной степени посвящены пассивации горизонтально расположенных анодов в условиях, благоприятствующих неподвижности раствора и накоплению анодных продуктов, так что даже при малых плотностях тока пассивность после длительного промежутка времени все же наступает. По-видимому, неправильно было бы считать, что в этом случае нет предельной плотности тока, так как, вероятно, диффузия сама по себе может обеспечить рассеивание продуктов, образующихся на аноде при малых плотностях тока. Однако в диапазоне, исследованном Мюллером, конечное значение  $t_p$  может быть приписано любому значению  $i$ . Как правило, кристаллизующееся твердое вещество является сульфатом; оно покрывает часть анодной поверхности и приводит к снижению силы тока. Однако плотность тока на непокрытых участках повышается, так что в конце концов потенциал, отвечающий этой высокой плотности тока, достигает такого значения, при котором образуется оксидная пленка, и тогда становится возможным выделение кислорода. В этих условиях анод пассивен, а перемешивание в связи с выделением газа приводит к растворению кристаллического сульфата.

Мюллер определял изменение силы тока во времени, и его результаты показывают, что имеются две стадии в процессе образования крошащего слоя:

<sup>1</sup> Торнхилл указывает на способность золота образовывать комплексные ионы, содержащие хлор; он считает, что в отсутствие хлор-ионов ионы золота, которые легко гидратируются, должны легко переходить от одной группы молекул воды к другой.

1) отложения, начинающие образовываться в некоторых центрах кристаллизации, растут в горизонтальной плоскости на всей поверхности, образуя слой, почти однородный по толщине;

2) когда слой покрывает почти всю поверхность, рост в горизонтальной плоскости прекращается и начинается рост вглубь.

Зависимость между силой тока и временем для этих стадий различная. Мюллер вывел уравнения для них и показал, что этим уравнениям отвечает процесс на ряде металлов, являющихся анодами в слабой серной кислоте. Интересно отметить, что для каждой стадии одно и то же уравнение отвечает поведению как железа, так и свинца в серной кислоте, хотя в случае железа процесс пассивирования занимает много времени (время зависит от начальной плотности тока), а в случае свинца, в связи с малой растворимостью сернокислого свинца, он завершается в доли секунды (для исследования свинца требовался особый осциллограф).

К сожалению, эксперименты Мюллера проводились в условиях, при которых не было постоянства ни потенциала, ни плотности тока. Это усложняет анализ полученных им результатов. Тем не менее, его математическая обработка результатов заслуживает изучения [23]. Несколько по-иному были представлены основные стороны этой математической аргументации автором данной книги [24].

**Анодное растворение железа в серной кислоте.** Благодаря экспериментальным исследованиям, выполненным Франком, в условиях постоянства потенциала или плотности тока, значительно обогатились наши количественные представления об анодной пассивности. Для того случая, когда образующийся на поверхности слой является непроводником, он вывел простые уравнения, связывающие изменение потенциала со временем при постоянной силе тока и изменение силы тока со временем при постоянстве потенциала. В идеальном случае окончательное состояние должно быть одинаковым вне зависимости от примененного метода. Кривые, относящиеся к значениям силы тока и потенциала после достижения стационарного состояния, полученные этими двумя методами, действительно лежат очень близко друг к другу. Однако изменение каждой из переменных со временем различно в зависимости от того, является ли образующийся слой непроводником, ионным проводником или электронным проводником. Поскольку каждый из этих вариантов может быть исследован при постоянстве потенциала или при постоянстве силы тока, имеются шесть возможных комбинаций, но Франк не рассматривает всех их подробно.

Следует отметить, что часто за изменением одного типа следует изменение иного характера. Так, в случае железа в серной кислоте образуется непроводящее соединение (почти с полной уверенностью можно сказать, что это — сернокислая закись железа) в виде центров кристаллизации, которое растет вширь в виде слоя почти постоянной толщины тем же способом, как это рассматривал Мюллер. Толщина слоя может зависеть от природы соли. По достижении достаточно высокого потенциала в небольших несплошностях, остающихся в слое, при котором может образовываться окись, слой сульфата исчезает (быстро при сильном перемешивании, высокой температуре и низкой концентрации кислоты и медленно в концентрированном растворе, в котором растворимость сернокислого закисного железа мала). Окись является электронным проводником, так что вторая часть процесса (образование невидимой пленки, обеспечивающей истинную пассивность) подчиняется иным законам.

Рост непроводящего соединения, в значительной степени растворимого, вширь на анодной поверхности, общая площадь которой равняется  $F_0$ , подчиняется уравнению  $dF_x/dt = K(I - I_k)$ , где  $F_x$  — часть поверхности, покрытая пленкой;  $I_k$  — скорость растворения соединения, выраженная через соответствующую силу тока, а  $I$  — сила прстекающего тока.

В гальваностатических условиях  $I$  постоянна, так что

$$F_X = K (I - I_K) t.$$

Ясно, что

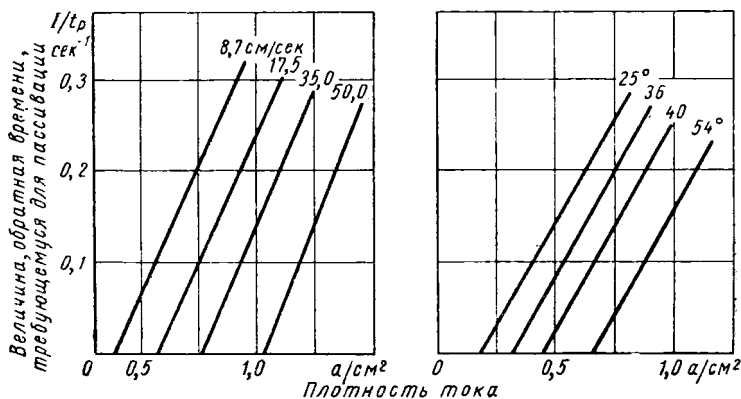
$$F_0 = K (I - I_K) t_p,$$

где  $t_p$  — время, требующееся для образования слоя на всей поверхности, т. е. время пассивирования.

Можно написать

$$\frac{1}{t_p} = \frac{I - I_K}{F_0 Q},$$

где  $Q$  — количество электричества, требующееся для образования  $1 \text{ см}^2$  пленки, которое зависит от характера образующейся соли (но для данной



Фиг. 165. Влияние скорости движения раствора и температуры на зависимость между плотностью тока и временем, требующимся для пассивации (Франк).

соли оно постоянно). Франк определял  $t_p$  при различных условиях и, строя графики зависимости  $1/t_p$  от  $I$ , получил прямые линии. Эти линии сдвигались вправо с повышением температуры или скорости перемешивания, поскольку при этом увеличивается  $I_K$ . Однако все смещенные линии параллельны друг другу, что говорит о постоянстве величины  $Q$  (т. е., что количество образующегося на поверхности вещества не меняется). Эти результаты показаны на фиг. 165.

Ясно, что значение  $F_X/F_0$  растет прямолинейно с увеличением  $t$ , становясь равным единице при  $t_p$ . Истинная плотность тока  $I_W = \frac{IF_0}{F_0 - F_X}$ , и при построении зависимости  $I_W$  от времени должна получаться гипербола. Если скачок потенциала, связанный с током, протекающим в несплошностях слоя, пропорционален плотности тока, то он должен быть связан гиперболической зависимостью с  $t$ . Экспериментальная кривая Франка имела приблизительно форму гиперболы. Теоретически  $E$  должно вырасти до бесконечности при  $t_p$ , если может протекать только реакция, приводящая к образованию крошащегося слоя. На практике же, при достижении определенного значения потенциала, становятся возможными и другие реакции (образование окиси и выделение кислорода), и рост  $E$  замедляется.

В потенциостатических условиях,  $I$  — непостоянно, но при выбранном потенциале ему соответствует истинная плотность тока  $I_W$ , а  $I$  равняется  $\frac{I_W(F_0 - F_X)}{F_0}$ . Если часть поверхности, на которой образовался покрывной слой, т. е.  $\frac{F_X}{F_0}$ , обозначить через  $\alpha$ , то  $I = I_W (1 - \alpha)$ , а  $\alpha = 1 - \frac{I}{I_W}$ .



Соответствующее выражение  $1 - \frac{I_{\kappa}}{I_{\text{w}}}$  может быть обозначено, через  $\alpha_*$ , так что  $I_{\kappa} = I_{\text{w}}(1 - \alpha_*)$ . Таким образом,

$$F_0 \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dF_X}{dt} = K(I - I_{\kappa}) = KI_{\text{w}}[(1 - \alpha) - (1 - \alpha_*)],$$

отсюда следует, что

$$\frac{d\alpha}{dt} = KI_{\text{w}}(\alpha_* - \alpha)/F_0.$$

Интегрируя и принимая  $\alpha = 0$  при  $t = 0$ , получим

$$\alpha = \alpha_* (1 - e^{-KI_{\text{w}}t/F_0}),$$

или

$$t = \frac{F_0}{KI_{\text{w}}} \ln \frac{\alpha_*}{\alpha_* - \alpha},$$

так что

$$I = I_{\kappa} + (I_{\text{w}} - I_{\kappa})e^{-KI_{\text{w}}t/F_0}$$

или

$$t = \frac{F_0}{KI_{\text{w}}} \ln \frac{I_{\text{w}} - I_{\kappa}}{I - I_{\kappa}}.$$

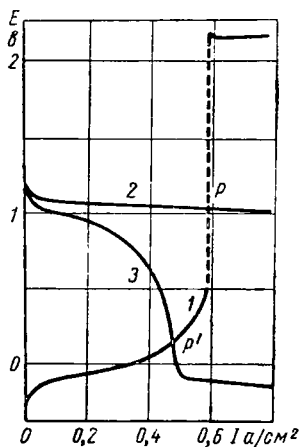
При очень больших значениях  $t$   $I$  приближается к  $I_{\kappa}$ , и в стационарных условиях изучения процесса гальваностатическим методом сила протекающего тока определяется скоростью растворения и не зависит от механизма процесса. Поэтому она не зависит от потенциала, что объясняет тот экспериментальный факт, что кривая зависимости  $I$  от  $E$  становится параллельной оси потенциалов.

Как только сульфатный слой исчез и установилась истинная пассивность вследствие образования оксидной пленки, кажущаяся плотность тока, равная  $I/F_0$ , становится равной истинной плотности тока  $I_{\text{w}}$ . Тогда мы имеем дело с пленкой, обладающей электронной проводимостью.

К сожалению, значительная часть важной работы Франка появилась только в виде диссертации [25]. Следует надеяться, что позже она будет опубликована в журнале. Статьи [26] имеют отношение к этой диссертации.

В потенциостатических исследованиях Франка по железу в серной кислоте потенциал поднимался ступенями, а соответствующие им значения силы тока определялись по достижении стационарного состояния. При каком-то определенном значении потенциала наблюдается скачок от активного (при котором металл покрыт слоем кристаллического сульфата, но все еще медленно растворяется в виде ионов двухвалентного железа) в пассивное состояние (в котором, как полагают, металл покрыт невидимой оксидной пленкой и он растворяется еще медленнее в виде ионов трехвалентного железа). Активное растворение в виде двухвалентных ионов может идти со скоростью, эквивалентной плотности тока около  $0,2 \text{ а/см}^2$ , а растворение в пассивном состоянии в виде трехвалентных ионов происходит значительно медленнее, например со скоростью, эквивалентной  $7 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ . Франк нашел, что этот скачок происходит, когда потенциал достигает значения около  $0,45 \text{ в}$  (по водородной шкале); при последующем же снижении потенциала ступенями, активация происходит при потенциале, заметно более высоком, чем  $0,45 \text{ в}$  (может быть около  $0,55 \text{ в}$ ). Это, вероятно, обусловлено тем, что при снижении потенциала нет слоя сернокислого закисного железа, так что состав раствора, примыкающего к металлу, почти такой же, что и в его объеме. При подъеме потенциала это не так: раствор в расщелинах, пронизывающих слой сульфата, отличается по составу от того, который находится вне этого слоя.

Тот факт, что потенциалы пассивации и активации неодинаковы, известен давно. Еще в 1911 г. Фладе заметил, что потенциал, соответствующий активации, меняется с рН раствора, обычно примерно на 59 мв на единицу рН. Бонгоффер и Байнерт отмечают, что измеренные потенциалы не соответствуют значениям, которых следовало бы ожидать, если бы пассивность обусловливалась пленкой известного окисла ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). По мнению автора настоящей книги, этого нельзя ожидать, так как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не может оказывать защиту без избытка кислорода или в отсутствие другого окислителя (стр. 214). Поэтому следует ожидать значительно более высокого потенциала, чем тот, который соответствует  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , именно такие значения и получаются. Если отсутствие разрушения пленки в результате восстановительного растворения объясняется наличием кислорода, то следует ожидать влияния рН на потенциал, а также высокие значения, с которыми фактически встречаются на практике. Однако факты достаточно сложны, и зависимость потенциала от рН в различных случаях разная. Некоторые объяснения Фладе потенциала и его изменений в зависимости от условий были предложены на Международном коллоквиуме по пассивности металлов, состоявшемся в Хейлигенберге, близ Дармштадта, в 1957 г. Доклады этого коллоквиума опубликованы в работе [27]. Особого внимания заслуживают работы Франка, Вайля, Фетгера, Колотыркина, Ле Буше, Файткнехта, Бартлета и др. По данному вопросу следует также познакомиться со статьями, указанными в литературе [28]. Он рассматривается Прайором [29] в свете установленных фактов по растворению пленки, сопровождающемуся ее восстановлением, на что очень часто не обращают внимания.



Фиг. 166. Поведение железа в разбавленной и концентрированной азотной кислоте:

1 — анодная поляризация (анодная кривая) (М. и В. Пражак); 2 — катодная поляризация (концентрированная  $\text{HNO}_3$ ); 3 — катодная поляризация (разбавленная  $\text{HNO}_3$ ).

**Поведение железа в азотной кислоте.** Резкий контраст между бурной реакцией железа в умеренно разбавленной кислоте и его инертностью в концентрированной кислоте получил удачное графическое объяснение в работе братьев Пражак [30]. При анодной поляризации металл становится пассивным в том случае, когда плотность поляризующего тока на нем больше плотности тока, соответствующей максимальной скорости, с которой металл может переходить в раствор; в этих условиях неизбежно должна начаться другая реакция (например, образование окисла). Если продукт анодной реакции плохо растворим, препятствием анодному растворению металла может служить образующийся слой твердой соли; в этом случае предельная плотность тока может быть значительно увеличена перемешиванием раствора. Однако в азотной кислоте протекание тока ограничивается, очевидно, не пленкой азотнокислой соли. Образование такой пленки может иметь место лишь в том случае, когда сила пропускаемого тока настолько велика, что не обеспечивается количеством атомов, обладающих энергией, достаточной для перехода в раствор. Предельная плотность тока при этом увеличивается с повышением температуры, но на нее мало влияет перемешивание. Если плотность тока превышает предельную, потенциал должен повыситься до значения, при котором может происходить другая реакция. На фиг. 166 анодная кривая 1 фактически построена по результатам измерений в опытах с железом в серной кислоте (проводить непосредственные измерения в азотной кислоте считали нецелесообразным в связи с возможными осложнениями из-за «химического окисления»); если предельная плотность тока обусловлена

нехваткой ионов железа с энергией активации, необходимой для перехода в раствор в виде катионов, то природа аниона не должна сильно влиять на ход кривой.

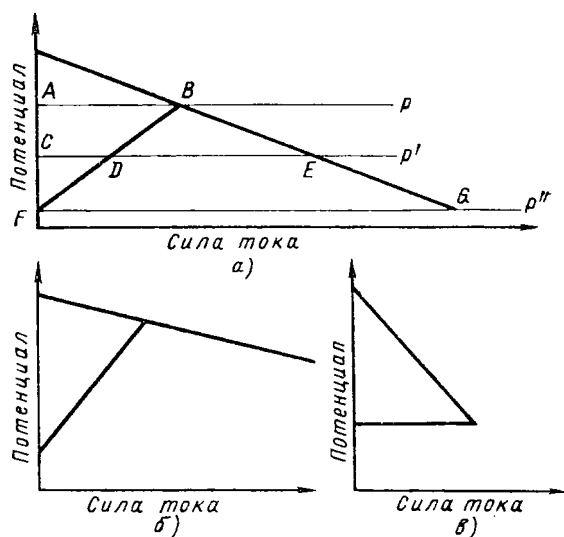
Катодная реакция в азотной кислоте происходит при более высоком потенциале, чем реакция выделения водорода, но с увеличением плотности тока потенциал немного снижается. В случае концентрированной кислоты это понижение может быть небольшим (кривая 2), в особенности в отсутствие перемешивания, когда преобладают условия, способствующие автокаталитической реакции (стр. 303). В разбавленной же кислоте возможна концентрационная поляризация, и снижение потенциала может быть значительным (кривая 3). Если для простоты мы будем считать, что как анодная, так и катодная реакции могут происходить в любой точке на поверхности металла, так что и анодная, и катодная поверхности равны поверхности образца, то для образца с поверхностью в  $1 \text{ см}^2$  числа, указанные на оси абсцисс, соответствуют как плотностям анодного и катодного токов, так и силе этих токов. Можно видеть, что катодная кривая в случае концентрированной кислоты пересекает анодную кривую в  $P$  (выше начала подъема, вызванного наличием предельной плотности тока), и, несмотря на то (стр. 303), что сначала может происходить коррозия (это и имеет место), значительная часть тока расходуется на образование пленки и скорость реакции вскоре падает. В случае разбавленной кислоты кривые пересекаются в  $P^1$ , т. е. при плотности тока меньше критической, и быстрая коррозия продолжает протекать без торможения.

### ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА

**Основные принципы.** Рассмотрим кусок металла, погруженный в коррозионную среду, обладающую достаточной электропроводностью, чтобы по точке пересечения  $B$  можно было определять скорость коррозии (фиг. 167).

Пропустим ток с помощью внешнего анода. Очевидно, что сумма токов от внешнего анода и «коррозионного тока» от локальных анодов, все еще действующих на поверхности, должна в точности равняться катодному току. Так, если внешний ток представить отрезком  $DE$ , то коррозионный ток равняется  $CD$ , а потенциал определяется точкой  $C$ . Если мы понизим потенциал до точки  $F$ , то сила коррозионного тока становится равной нулю и образец будет полностью защищен от коррозии. Таким образом, для достижения защиты потенциал всей системы должен равняться начальному потенциалу наиболее активного анодного участка. Этот принцип, выраженный по-разному, был предложен Хором [31] и Мирсом и Брауном [32], независимо друг от друга, в статьях, опубликованных в 1938 г.

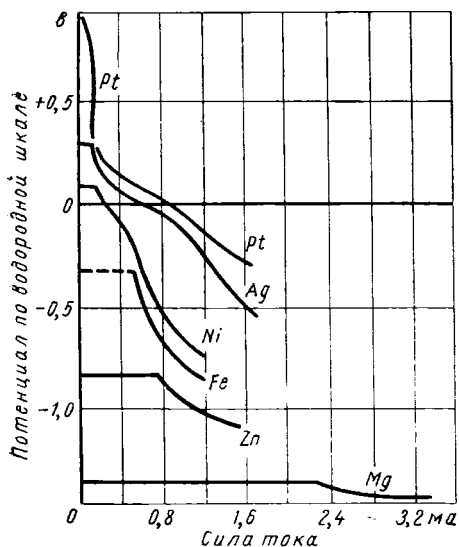
Хор отмечает, что сила тока, требующаяся для снижения потенциала до необходимого значения, зависит от условий и в особенности от доступа кислорода; при большой скорости восполнения кислорода на катодных



Фиг. 167. Схематическое изображение катодной защиты.

участках требующаяся сила тока становится значительной<sup>1</sup>. Это положение основано на нескольких допущениях, а именно: удельная электропроводность раствора настолько велика, что потенциал определяется точкой пересечения двух поляризационных кривых, а защитный ток подается таким образом, что все участки образца имеют одинаковые возможности пользоваться им. Такие условия часто обеспечиваются в лабораторных опытах, но редко в практических случаях протекторной защиты, например длинного трубопровода в сравнительно сухой почве.

**Перегиб в кривой как критерий защиты.** В упомянутых выше нескольких искусственных условиях на кривой зависимости плотности катодного тока  $i$  от измеряемого потенциала можно ожидать резкого перегиба при том значении  $i$ , которое требуется для полного предотвращения коррозии. В ранней работе, проведенной в Кембридже, Бриттон проследил зависимость между  $i$  и  $V$ , применяя различные металлы в качестве катодов в 0,1 *N* KCl, в котором поддерживалось состояние насыщенности кислородом; перемешивание осуществлялось с помощью эксцентрично смонтированной стеклянной мешалки, вращающейся со скоростью 15 об/мин. Опыты проводились в термостате при 20°. Полученные кривые показаны на фиг. 168. При высокой плотности тока коррозия предотвращалась, но ниже «защитной» плотности тока коррозия продолжала иметь место. В этом участке кривая шла параллельно оси абсцисс во всех случаях, за исключением железа, у которого положение усложнялось тем, что потенциал менялся со временем.



Фиг. 168. Зависимость между потенциалом при катодной поляризации и силой тока в растворе 0,1 *N* KCl, содержащем кислород (Эванс, Баннистер и Бриттон). Участок кривой, изображенный пунктиром, меняется со временем.

Горизонтальный участок кривой легко объяснить, если принять, что назначение тока заключается в сохранении на поверхности металла слоя ингибирующей щелочи. При данной скорости перемешивания существует какая-то минимальная плотность тока, обеспечивающая наличие нужной концентрации щелочи, которая удаляется от поверхности металла в результате движения раствора<sup>2</sup>. Если сила внешнего тока слишком мала для полной защиты, то коррозия начинается, и поверхность, затронутая ею, будет увеличиваться до тех пор, пока суммарная плотность катодного тока на части, еще не подвергавшейся коррозии (сумма плотностей тока, обусловленного катодной реакцией, протекающей на электродах местных элементов, а именно восстановлением растворенного кислорода, и тока от внешнего источника),

<sup>1</sup> Торнхилл отмечает, что сила тока, необходимая для осуществления защиты, зависит от температуры, влияние которой заключается в смещении отрезка *BG* вверх. Он упоминает опыты с элементом, состоявшим из стального и медного образцов, находившихся в почве на расстоянии 9 м, которые показали, что сила коррозионного тока становится равной нулю в том случае, когда медь поляризуется до потенциала железа с помощью тока от внешнего источника.

<sup>2</sup> В другом исследовании было показано, что для защиты в условиях перемешивания требовалась более высокая плотность тока, чем в условиях, где перемешивание отсутствует, и что при наличии желобков на катоде, которые препятствуют удалению щелочи, абсолютное значение силы тока, требовавшейся для защиты, снижалось, несмотря на то, что поверхность увеличивалась [33].

не достигнет защитного значения. Тогда расширение корродирующей части поверхности прекратится. Таким образом, хотя часть поверхности, защищенной от коррозии, может меняться в зависимости от силы внешнего тока, плотность тока на этой площади, а следовательно, и потенциал будут в первом приближении постоянными. Это объясняет горизонтальный характер данного участка кривой. В предложенном объяснении принимается, что процесс коррозии не влияет на подачу кислорода. В случае же железа такое влияние вполне вероятно, так как гидрат закиси железа, образующийся в результате взаимодействия между анодными и катодными продуктами, жадно поглощает кислород; это объясняет отсутствие горизонтального участка на кривой для железа [34].

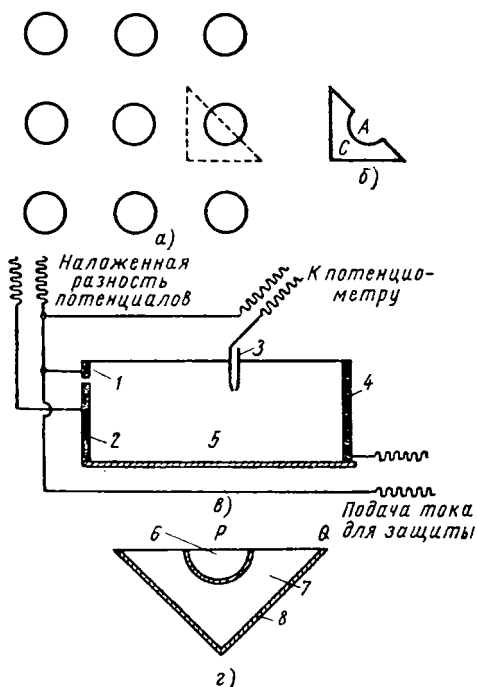
Условия, поддерживавшиеся в этом лабораторном исследовании (имевшем целью выявить механизм процесса), сильно отличаются от тех, которые должны иметь место в полевых условиях, когда катодная защита применяется для решения практической коррозионной проблемы. В большинстве практических случаев распределение катодного тока от внешнего источника тока не является равномерным; местные катодные участки распределены также неравномерно. Часто защита обусловлена иными причинами, а не поддержанием на поверхности защищенного металла пленки щелочи; кроме того, близ сооружений, расположенных под землей, проводимость системы почва—вода обычно слишком мала, чтобы можно было пренебречь омическим падением напряжения  $IR$ . Тем не менее, вскоре после опубликования работы Бриттона (и, надо понимать, как следствие этой работы) были сделаны попытки определить силу тока, требующуюся для защиты работающего трубопровода, путем поисков резкого перегиба на кривой зависимости силы тока от потенциала. Примененный метод, по-видимому, заключался в постепенном увеличении силы катодного тока, накладывавшегося на трубопровод от внешнего источника тока или протектора, и измерения местного потенциала (определявшегося с помощью медносульфатного электрода, помещавшегося на земле над трубопроводом). Если на кривой зависимости  $V$  от  $I$  наблюдался резкий перегиб, то принималось, что он соответствует значению силы тока, требуемой для защиты. Неудивительно, что хотя полученные результаты по случайной случайности иногда и оказывались близкими к правильным, ошибки в них часто достигали больших величин. Сначала это объясняли тем, что не учитывалось омическое падение напряжения  $IR$ ; были предприняты попытки изменить метод с тем, чтобы учесть его, но на главные причины несоответствий, связанные с геометрической сложностью практического случая, не было обращено достаточного внимания. Этим занялись лишь в последнее время. Исследования, проводящиеся в настоящее время в Эмеривилле, о которых упоминалось на стр. 269, могут в значительной степени выправить положение.

Различные точки зрения по этому вопросу изложены в литературе [35].

**Потенциал металла в растворе как критерий защиты.** Обычно считают, что трубопровод полностью защищен, если его потенциал отрицательнее насыщенного медносульфатного электрода на 0,85 в (т. е. на 0,53 в отрицательнее нормального водородного электрода). В присутствии сульфаторедуцирующих бактерий, по-видимому, нужны более отрицательные ( $-0,95$  в по медносульфатному или  $-0,63$  в по нормальному водородному электроду) значения (стр. 264). Очевидно, эти значения лучше всего рассматривать, как эмпирически найденные потенциалы, дававшие до сего времени удовлетворительные результаты. Если задача катодной защиты заключается в том, чтобы закрыть несплошности в защитном покрытии углекислым кальцием, или, может быть, гидроокисью магния, то потенциал, требующийся для их осаждения, зависит от содержания кальция (или магния) в почве, а также от значения ее окислительно-восстановительного потенциала. Возможно, что практический опыт — лучший советчик, чем теоретические вычи-

сления, но следует иметь в виду, что опыт, основанный на длительном тщательном наблюдении за трубопроводами, защищенными катодно, все еще небольшой.

В почвах, в которых отсутствуют соли кальция, магния и натрия, полная защита стали должна начаться при потенциале, когда реакция  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  точно балансируется реакцией  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$ , а это зависит от концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  около трубопроводов в стационарных условиях. Если эта концентрация, например, 0,01 н, то следовало бы ожидать, что коррозия прекратится при потенциале  $-0,50$  в по отношению к нормальному водородному электроду (поскольку нормальный электродный потенциал железа  $-0,44$  в), что находится в достаточно хорошем соответствии с общими эксплуатационными данными (стр. 264).



Фиг. 169. Схематическое изображение сосуда с треугольными боковыми стенками для исследования катодной защиты (Бианки):

1 — анод; 2 — катод; 3 — передвижной электрод; 4 — вспомогательный электрод; 5 — сосуд с треугольными стенками; 6 — анод; 7 — катод; 8 — эбонитовые стенки сосуда.

рующих бактерий требуется более отрицательный потенциал. Эти теоретические соображения приводятся здесь, чтобы служить основой для дальнейших рассуждений, но их не следует слишком поспешно применять к практическим случаям коррозии.

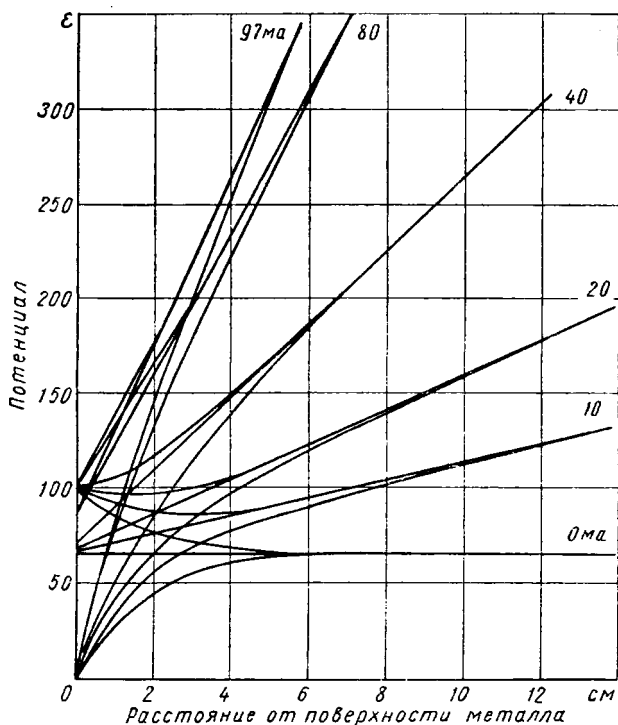
**Эквипотенциальные поверхности как критерий защиты.** Имеется единственный удовлетворительный, с научной точки зрения, критерий условий достижения защиты, который, однако, трудно применить на практике. Он исследовался в лаборатории Бианки, чьи статьи заслуживают изучения как пример научного мышления. Для упрощения Бианки изучал главным образом те случаи, где поляризация исключалась. Так, он исследовал свинец в полумолярном растворе сульфата свинца, в котором поляризация ничтожна. В качестве электрода-зонда служила стеклянная трубка, оттянутая в капилляр, в которой находились тот же раствор и погруженная в него свинцовая проволока; таким образом, удалось избежать контактных потенциалов на границе раздела жидкостей.

В качестве модели корродирующего металла Бианки берет катодную поверхность, на которой в правильном порядке расположены аноды в виде кругов (фиг. 169, а); такое распределение является просто бесконечным

Но если такая концентрация имеется только в непосредственной близости к трубопроводу, то должна происходить медленная диффузия этих ионов наружу в почву, и коррозия должна протекать с такой скоростью, чтобы восполнить ушедшие ионы двухвалентного железа. Вероятно, унос ионов железа в результате диффузии в большинстве почв небольшой и скоростью коррозии, соответствующей этому уносу, можно пренебречь. В случае наличия ионов  $\text{S}^{2-}$  концентрация ионов железа, требующаяся для того, чтобы была осуществлена защита при потенциале  $-0,53$  в, существовать не может в связи с низким значением произведения растворимости  $\text{FeS}$ . Это, возможно, является причиной того факта, что в присутствии сульфаторедук-

рующих бактерий требуется более отрицательный потенциал. Эти теоретические соображения приводятся здесь, чтобы служить основой для дальнейших рассуждений, но их не следует слишком поспешно применять к практическим случаям коррозии.

повторением системы из двух электродов, вписываемых в треугольник, изображенный на фиг. 169, б. Для изучения этого случая он применил показанный на фиг. 169, в сосуд с треугольными боковыми стенками, в одной из которых находился служивший анодом полукруг, отделявшийся от окружающего его треугольника-катода узкой полоской изоляционного материала (фиг. 169, г). В то время как на практике причиной протекания тока между анодными и катодными участками являются химическая или физическая неоднородность в металле или в растворе, Бианки, вместо того, чтобы использовать в качестве анодной и катодной поверхностей разные металлы (например, железо и медь), сделал оба электрода из свинца, но он подключил их к внешнему источнику тока, с помощью которого он мог поддерживать между электродами постоянную разность потенциалов (обычно около 100 мв). Вспомогательный электрод, являвшийся анодом в поляризационной схеме, помещался у противоположной стенки сосуда, заполнявшегося раствором сульфата свинца; для определения эквипотенциальных поверхностей в жидкости пользовались передвижным электролитическим ключом электрода-зонда. В случае, когда защитный ток достаточен, потенциал, измеряющийся вдоль линии, перпендикулярной поверхности анода в какой-то точке, непрерывно возрастает; если же он недостаточен, то кривая зависимости потенциала от расстояния от анода сначала падает, а затем идет вверх. На фиг. 170 приведены кривые, относящиеся к центральным точкам  $P$  анодных поверхностей (а также кривые, снятые для точек  $Q$ , расположенных на краях катодных поверхностей, которые начинаются от 0 и на каком-то расстоянии от поверхности сливаются с кривыми изменения потенциала для точек  $P$ ). Очевидно, что для защиты точек  $P$  сила тока в 20 ма не является достаточной, а в 40 ма — более, чем достаточна. Однако, для защиты краев анодных участков требуется большая сила тока. Подробности изложены в статьях Бианки [36].



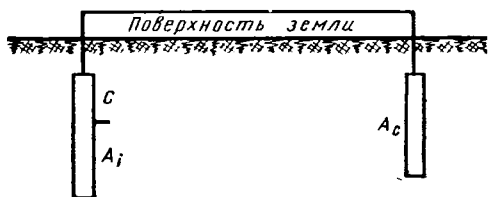
Фиг. 170. Схематическое распределение потенциала при наложении тока от внешнего источника (Бианки).

**Взаимосвязь между защитным током и током коррозии.** Существует мнение, что сила тока, требующаяся для полной защиты методом катодной поляризации равняется силе коррозионного тока, протекающего в естественных условиях, когда никакие меры для защиты не предпринимаются. Легко видеть, что это оправдывается лишь в тех случаях, когда скорость коррозионного процесса контролируется только катодной реакцией. Разберем случай (фиг. 171) с металлом, находящимся под землей, который корродирует со скоростью, определяемой только скоростью восполнения содержания кислорода на катодной поверхности  $C$ , расположенной, вероятно,

в верхней части металла. Если соединить металл с посторонним анодом (магниевым протектором или с железным электродом, подключенным к внешнему источнику тока) и поляризовать этот металл силой тока, в точности равной силе коррозионного тока, то скорость катодного восстановления кислорода, поступающего к С, будет компенсироваться не растворением металла в  $A_i$ , а коррозией постороннего магниевого протектора или железного анода  $A_c$ . Поскольку коррозия раньше определялась только скоростью подачи кислорода, никакой возможности в создавшихся условиях для коррозии в  $A_i$  не будет и защита будет полной.

Если же коррозионный процесс хотя бы частично контролируется анодной реакцией, то, в то время как основная часть тока направляется к  $A_c$ , суммарный ток не будет оставаться прежним и какая-то часть тока будет приходиться на коррозию в  $A_i$ . Для полной защиты ток, подающийся с помощью  $A_c$ ,

должен быть больше коррозионного тока.



Фиг. 171. Схематическое объяснение приблизительного равенства между защитным током и коррозионным током.

Шашль и Марш определяли отношение защитного тока к коррозионному в разнообразных условиях, а также обобщили результаты аналогичных работ других авторов. В нейтральных и слегка щелочных растворах или почвах значения этого отношения немного больше 1 (обычно 1,1—1,3); в кислых же растворах оно обычно значительно меньше 1.

Швердтфегер для 0,2%-ного NaCl приводит значения величины, обратной этому отношению; в 16 сериях опытов эти значения находились в пределах между 0,88 и 0,92, что при пересчете на отношение, использованное Шашлем и Маршем, дает значение 1,1 [37]<sup>1</sup>.

Некоторые из этих принципиальных положений были выявлены в ранней работе Хора по исследованию пары олово—железо в лимонной кислоте и в лимонно-кислом буферном растворе, хотя защита при соединении оловянного образца с железом не была полной. Хор писал: «На катодных участках железной поверхности водород может выделяться или деполяризоваться с ограниченной скоростью, и в неконтактирующем образце эта скорость эквивалентна скорости анодного растворения. Но если олово, являющееся анодом, подключить к железу, то часть анодного процесса растворения металла переключается на олово. Катодная реакция продолжает протекать с той же ограниченной скоростью (если только потенциал катода не меняется значительно, что в данном случае места не имеет). Поэтому скорость анодного растворения железа уменьшается на величину, эквивалентную силе тока, протекающего в гальванической паре» [38].

Математические аспекты теории протекторной защиты изложены Вагнером [39].

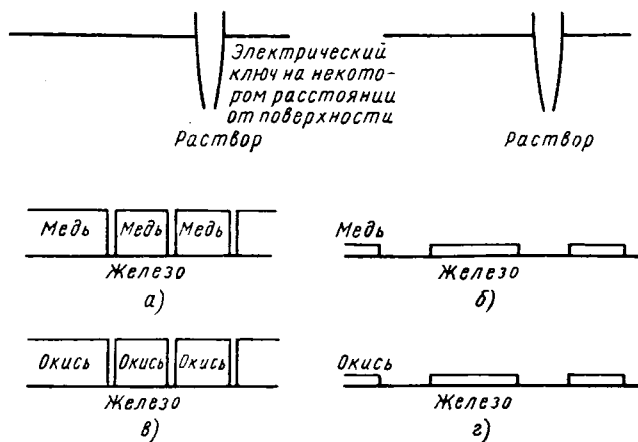
## ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ

**Общие положения.** На корродирующем образце, на котором катодные и анодные участки пространственно разделены, потенциал меняется в зависимости от того, у какого участка помещается кончик электролитического ключа. Если он располагается на некотором расстоянии от металла, то измеряется стационарный потенциал, который обычно определяется точкой пересечения двух поляризационных кривых.

<sup>1</sup> Торнхилл отмечает, что хотя это значение близко к единице в условиях, когда анодная кривая идет полово, оно может быть значительно выше, если катодная кривая имеет пологий характер, например при повышенных температурах.



Если металл (например, железо) покрыт пористым слоем металла с менее отрицательным (или более положительным) потенциалом (например, меди), значение измеряемого потенциала будет зависеть от количества, сечения и глубины пор (глубина равняется толщине покрытия). В случае, когда этих пор мало и они узкие, а толщина слоя меди большая (фиг. 172, а), значение потенциала будет близко к потенциалу меди в том же растворе. Оно будет отличаться от значения потенциала железа по двум причинам: 1) омическое падение потенциала  $IR$  в порах значительно, в особенности, если толщина медного покрытия большая ( $I$  в данном случае — сила тока между медью и железом) и 2) анодная поляризация может быть большой, так как поверхность железа мала и даже при небольшом значении  $I$  плотность тока может оказаться большой. Однако с увеличением суммарной поверхности пор или с уменьшением толщины медного покрытия (фиг. 172, б) значение обоих этих факторов снижается, и измеряемый потенциал приблизится к значению потенциала железа, в особенности если в связи с ограничениями в скорости восполнения кислорода приобретает большое значение катодная поляризация. Поэтому в таких случаях измерение стационарного потенциала может быть полезным методом получения сведений об эффективной пористости проводящего покрытия.



Фиг. 172. Потенциал железа, покрытого:

а — слоем меди, в котором имеются узкие поры; б — слоем меди, в котором имеются широкие поры; в — слоем окисла, в котором имеются узкие поры; г — слоем окисла, в котором имеются широкие поры (схема).

**Кривые потенциал — время.** Этот же принцип применим также и к случаю, когда металл покрыт окисной пленкой, обладающей электронной проводимостью, хотя в этих случаях необходимо учитывать и омическое падение потенциала  $IR$  в пленке. Если оксидная пленка пронизана небольшим числом узких пор, потенциал будет близок к потенциалу окисла в рассматриваемом растворе (фиг. 172, в). При широких же порах и при наличии большого количества пор потенциал будет близок к значению потенциала металла без пленки (фиг. 172 г). Поэтому, в случае когда кусок металла с пористой оксидной пленкой находится в растворе, его потенциал растет со временем, если пленка сама лечивается (т. е., если в результате коррозионного процесса поры постепенно закрываются продуктами коррозии), и с ним же с течением времени, если расширяется поверхность, не закрытая пленкой. Абсолютное значение потенциала может не иметь значения, но характер его изменения со временем показывает, становится ли металл пассивным или процесс коррозии в нем развивается (подобно тому, как изменение барометрического давления со временем имеет большее значение при предсказании погоды, чем абсолютное значение давления).

Кривые потенциал — время часто используются для этих целей. Одним из примеров применения таких кривых в старое время может служить работа Мэя (стр. 436), который использовал их для выяснения вопроса, вызывают ли механические повреждения защитной пленки на латуни коррозию или пленка автоматически залечивается. Большое количество кривых потенциал — время для нержавеющей стали в 0,1 н КСl было получено Банни-

стером [40], исследовавшим влияние химического состава и предварительной обработки (включая шлифовку, термическую обработку и химическую обработку). В случае нержавеющей стали, содержащих молибден, кривые получались с подъемом, в том время, как в этих же условиях другие нержавеющие стали давали ниспадающие кривые; при тонкой механической обработке поверхности значение потенциала было выше, а тенденция к понижению — меньше, чем при грубой шлифовке. Другие эксперименты показали благотворное влияние обработки стали азотной кислотой, ранее рекомендованной Гатфильдом, и вредное влияние нагрева в области температур 500—900°.

Баннистер изучил также поведение обычной углеродистой стали в растворах хлорида, хромата и в их смесях. В случае хромата кривые получались с подъемом, а в растворах хлоридов кривые были ниспадающими. В этих условиях высокое окончательное значение потенциала соответствовало отсутствию коррозии, среднее значение — небольшой коррозии, а низкое значение — обильной коррозии.

С тех пор кривые потенциал — время часто использовались главным образом для исследования металлов с защитными пленками. Было найдено, что зачистка под раствором хлористого натрия или едкого натра приводит иногда к снижению потенциала металлов группы — А (Be, Al, Nb, Cr, Mo) почти на 0,5 в, что, несомненно, связано с удалением защитной пленки. Это было показано Акимовым (стр. 699). Заслуживает внимания не опубликованная еще работа Плямба.

Тот факт, что изменение потенциала не всегда идет в одном направлении с изменением скорости коррозии, легко понять, если учесть, что введение какого-нибудь элемента в металл может ускорить коррозию двумя путями, облегчая или катодную, или анодную реакцию. В первом случае стационарный потенциал, представляемый ординатой точки пересечения, увеличится. во втором случае — понизится. Скорость же коррозии может увеличиться в обоих случаях. Фактор, оказывающий влияние как на катодную, так и на анодную реакции, может привести к значительному увеличению скорости коррозии и почти не повлиять на потенциал. Примером этого, по-видимому, может служить влияние внутренних напряжений, которые сильно ускоряют коррозионный процесс, оказывая иногда лишь небольшое влияние на стационарный потенциал (стр. 818). Мысль о том, что сдвиг потенциала в положительную сторону приводит к снижению коррозии, опровергается данными по влиянию добавки меди к алюминию. Такая добавка увеличивает склонность к коррозии, а потенциал при этом сдвигается в положительном направлении. В случае отсутствия контакта между нелегированным алюминием и медноалюминиевым сплавом первый корродирует значительно медленнее второго в большинстве вод; в то же время медноалюминиевый сплав обладает менее отрицательным потенциалом и он может быть защищен от коррозии, если осуществить электрический контакт между ним и нелегированным алюминием; последний в этом случае будет корродировать быстрее сплава.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

**Диаграммы Пурбэ.** Одним из наиболее значительных достижений последних лет является построение диаграмм, связывающих значение потенциала с рН раствора; на этих диаграммах представлены различные химические и электрохимические равновесия, играющие роль при коррозии металлов. Кривые делят диаграмму на области, в которых следует ожидать невосприимчивость к коррозии, коррозию или пассивацию. Эти диаграммы появились в свет благодаря изобретательности М. Пурбэ из Брюсселя. Благодаря его энергии и энтузиазму такие диаграммы в настоящее время построены для

всех важных металлов<sup>1</sup>. В каждой диаграмме содержится огромное количество сведений, изложенных коротко и четко.

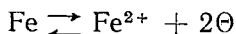
Все занимающиеся вопросами коррозии должны изучить основные положения, изложенные в книге Пурбэ [41]. Диаграммы, приведенные в этой книге, объединяют данные в отношении меди, железа и хрома, имевшиеся в 1945 г. Более поздние сведения по этим металлам и большому числу других металлов можно найти в сообщениях, которые издают «CEBELCOR» (Centre Belge d'étude de la Corrosion) и «CITCE» (Comité de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques).

Последний комитет в 1950 г. опубликовал два сообщения Пурбэ с Деляхэ и Ван Риссельборгом по свинцу и серебру, а из числа «Rapports Techniques», которые издал CEBELCOR,

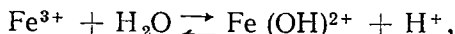
следует обратить внимание на № 21 (диаграммы для Fe, Cu, Ag, Zn, Pb, Al, As, Au, Be, Cd, Co, Hg, Sb, Sn, Ti, Tl); № 23 (Ni); № 28 (полезные данные об энтальпии); № 31 (V); № 32 (W); № 33 (Te); № 34 (Mg и Zn); № 35 (Mo); № 39 (Mg); № 41 (Cr); № 42 (Al); № 43 (пассивация хрома-тамы, молибдатами и др.); № 44 (Cl); № 45 (Zr); № 46 (As); № 47 (B); № 48 (Bi); № 50 (Tc); № 51 (Re); № 52 (Ta); № 53 (Nb); № 55 (Sb); № 58 (Ru); № 59 (Rh); № 60 (Pd); № 61 (Os); № 62 (Ir); № 63 (Pt);

Каждая линия в диаграмме Пурбэ отображает условия для какого-либо равновесия. Горизонтальная линия отображает равновесие для реакции, в которой принимают участие электроны, но не участвуют ионы  $H^+$  и  $OH^-$ ; вертикальная линия — равновесие, в котором принимают участие  $H^+$  или  $OH^-$ , но не участвуют электроны; наклонные линии — равновесия, в которых участвуют ионы  $H^+$  или  $OH^-$  совместно с электронами.

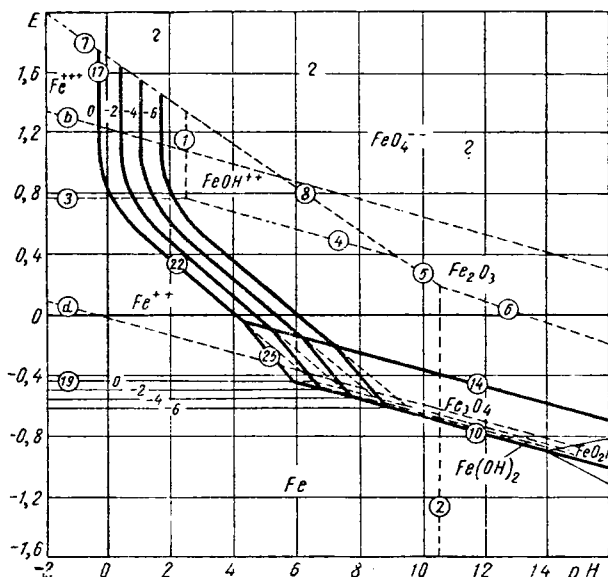
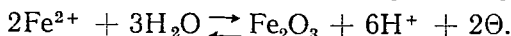
Например, в диаграмме Пурбэ для железа (фиг. 173) семейство горизонтальных линий, помеченных 19, показывает потенциалы для равновесия



при активностях иона  $Fe^{2+}$ , равных  $10^0$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  и т. д., в соответствии с тем, каким числом обозначена линия (0, -2, -4, -6 и т. д.). Расстояние между ними соответствует 59 мв. Вертикальные линии, помеченные 1 отображают гидролиз ионов трехвалентного железа



а семейство наклонных линий, обозначенных 22, отображает равновесие между ионами двухвалентного железа в растворе и твердой окисью железа

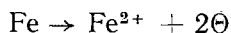


Фиг. 173. Диаграмма Пурбэ для железа при 25°.

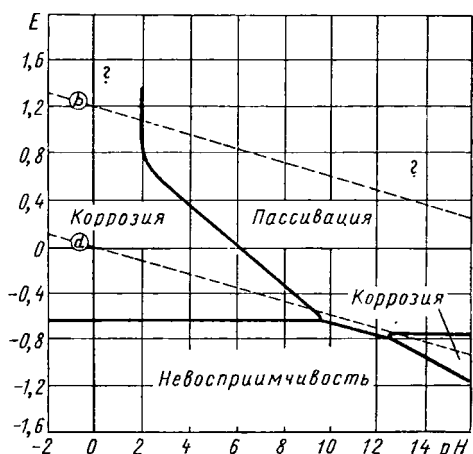
<sup>1</sup> В настоящее время подготавливается к печати атлас таких диаграмм, в котором будут представлены все важные металлы.

Вполне очевидно, что ниже горизонтальных линий 19 коррозия не может иметь места, как только активность ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в коррозионной среде начинает соответствовать активности, к которой относится данная линия <sup>1</sup>. По этой причине можно с уверенностью считать, что область под этой линией соответствует условиям, где металл невосприимчив к коррозии <sup>2</sup>.

При потенциалах же над горизонтальными линиями (вне зависимости от того, получаются ли они естественным путем или в результате наложения внешней э. д. с.) реакция

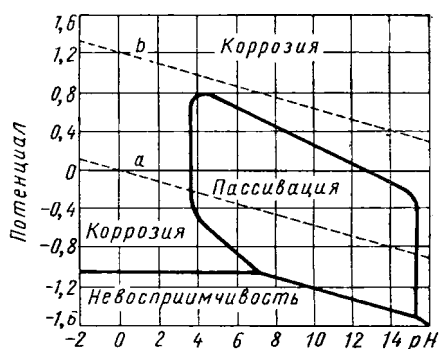


безусловно будет иметь место и, без сомнения, для этой области вполне соответствует название «область коррозии».



Фиг. 174. Упрощенная диаграмма Пурбэ для железа.

В области условий, которым отвечает на диаграмме область над наклонными линиями 22, становится возможным образо-



Фиг. 175. Упрощенная диаграмма Пурбэ для хрома.

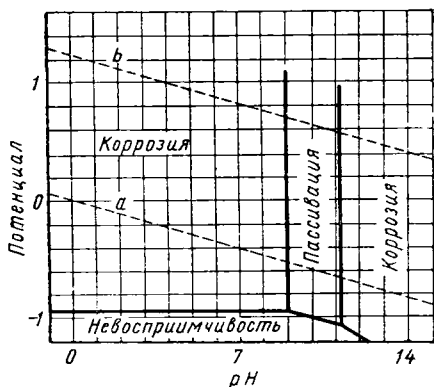
вание твердых продуктов коррозии. Если исходить из соображений свободной энергии, то в этих условиях реакция  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\Theta$  продолжает оставаться возможной, но, как только образуется твердая пленка на поверхности металла, для процесса перехода железа в раствор, по-видимому, возникнут препятствия; в этом случае железо станет пассивным. Таким образом, мы можем разделить всю площадь диаграммы на три области: «невосприимчивости», «коррозии» и «пассивации». Если объединить отдельные кривые для различных активностей, расположенные, к счастью, близко друг от друга, в одну, то получится упрощенная диаграмма, которая для железа приводится на фиг. 174. Аналогичные упрощенные диаграммы для хрома, цинка и меди представлены на фиг. 175, 176 и 177. Следует отметить, что во всех случаях имеется более чем одна область «коррозии». Небольшая такая область в правой части диаграммы для железа соответствует образованию ферроатов (стр. 415), а более широкая область в правой части диаграммы для цинка соответствует образованию цинкатов (стр. 415). Область, обозначенная словом «коррозия» в верхней части диаграммы для хрома обусловлена тем, что соединения шестивалентного хрома (хромовая кислота и хроматы)

<sup>1</sup> Торнхилл отмечает, что при потенциале равновесия количество железа, переходящего в раствор, равняется количеству железа, выделяющегося обратно из раствора, так что коррозионные потери и скорость коррозии равняются нулю. При более положительных потенциалах реакция перехода металла в раствор преобладает и коррозия имеет место, а при более отрицательных потенциалах выделение железа из раствора превышает его переход в раствор и коррозии не наблюдается.

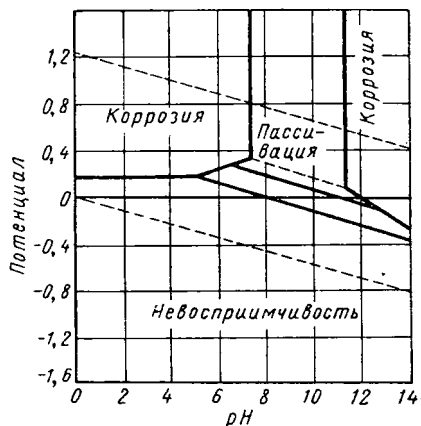
<sup>2</sup> В отдельных из первых диаграмм эта область, обозначаемая в настоящее время как «область невосприимчивости», ранее помечалась как «область пассивации».

хорошо растворяются. Эти соединения богаты энергией и требуют для своего образования весьма положительных потенциалов. В присутствии хлоридов область «пассивации» в центральной части диаграммы для хрома сужается.

Следует отметить, что механизм защиты, действующий в области «пассивации», совершенно не похож на механизм защиты, действующий в области «невосприимчивости». В области «невосприимчивости» (при соответствующей концентрации металлических катионов) коррозия невозможна по соображениям энергетическим, а в области «пассивации» коррозии препятствуют геометрические факторы. Если пленка образовалась и если вещество, из которого состоит пленка, обладает соответствующими физическими свойствами, скорость коррозии может стать ничтожно малой.



Фиг. 176. Упрощенная диаграмма Пурбэ для цинка.



Фиг. 177. Упрощенная диаграмма Пурбэ для меди.

Таким образом, в то время как в отношении области «невосприимчивости» правильно говорить, что коррозия в этих условиях не может иметь места, это было бы неправильно в отношении «области пассивации», которая представляет собой те условия, где, как правило, коррозии не происходит в заметных количествах, если пленка обладает защитными свойствами.

Если стремиться к упрощению терминологии (может быть, это будет несколько грубовато, но зато более ясно), то слова «невосприимчивость», «коррозия», «пассивация» можно заменить на «не может корродировать», «корродирует», «не корродирует» соответственно.

Вопрос о том, в какой степени твердые продукты коррозии препятствуют реакциям, проходящим в процессе коррозии, может зависеть от их физических свойств, и при решении его должна оказать пользу большая работа по морфологии продуктов коррозии, выполненная в лаборатории Файткнехта (стр. 819). Другим важным фактором является точное место образования продуктов коррозии. Если они образуются в результате вторичной реакции, так что (по крайней мере, в некоторых местах) они не находятся в физическом контакте с металлом, коррозия не прекратится. Наоборот, наличие в таких местах продуктов коррозии в форме рыхлых наростов будет способствовать поддержанию вблизи металла местных условий, являющихся в строгом соответствии с диаграммой Пурбэ благоприятными для протекания процесса коррозии. Например, внутри рыхлых наростов среда может иметь в отдельных участках кислую реакцию, несмотря на то, что в объеме раствора рН достаточно высоко, чтобы предположить вероятность пассивации.

Кроме того, при решении вопроса о том, сдвинется ли потенциал металла при анодной поляризации его небольшой плотностью тока в такой степени, чтобы достичь области пассивации, или нет, необходимо принять во внимание

ряд факторов. Очень важное значение имеет природа аниона и условия движения раствора. В условиях отсутствия перемешивания, если слой раствора, прилегающий к металлу, становится пересыщенным по отношению к какой-то соли, которая затем выделяется на поверхности в виде отдельных кристаллов (непосредственно не обладающих защитными свойствами), плотность тока может стать значительно более высокой, чем это можно подсчитать с помощью простых вычислений; это наблюдалось, например, в опытах Мюллера, в которых выделение кристаллов сернокислого закисного железа привело к повышению истинной анодной плотности тока (стр. 800). Как выяснилось из работы Пионтелли (стр. 817), достижение при этом потенциала, лежащего в пассивной области, в значительной степени зависит от природы металла и аниона.

По-видимому, для полного понимания коррозионных явлений необходимо совместно учитывать термодинамические, кинетические и кристаллографические данные. Можно надеяться, что в результате обобщения исследований, проведенных недавно в Бельгии, Италии и Швейцарии, а также в других странах, будет сделан большой шаг вперед в вопросе количественных предсказаний коррозионного поведения металлов.

Пока же, отдавая должное остроумному подходу при построении диаграммы Пурбэ, необходимо иметь в виду, что для предсказаний сроков службы металлических конструкций требуются дополнительные сведения. Отдельные инженеры, с радостью отметившие термодинамическую основу диаграммы, почувствовали, что, наконец-то, они получили средство предсказания коррозионного поведения, основанное на знакомых им принципах, используемых в тепловых двигателях, которым они привыкли доверять. Они даже поспешили сделать вывод, что для выяснения вопроса, будет ли корродировать металлическое сооружение в почве или нет, достаточно измерить рН почвы и потенциал металла этого сооружения в почве с помощью одного из приборов, обслуживаемых обычно людьми невысокой квалификации. К сожалению, положение вещей не такое простое. На это, конечно, не претендовал ни Пурбэ, ни его сотрудники, так что не их вина, что их замечательная работа вызвала у некоторых недостаточно оправданные надежды. Пурбэ сам занимался выяснением отдельных таких недоразумений.

Проблема пассивности в свете диаграмм Пурбэ, в особенности вопросы различного влияния хроматов, пертехнетатов, солей ренийевой кислоты и других солей, богатых кислородом, были рассмотрены самим Пурбэ [42].

**Поляризационные кривые.** Хотя необычное электрохимическое поведение переходных элементов было отмечено и в ранних исследованиях, первым, кто подчеркнул различие между поляризационными кривыми двух групп металлов, вероятно, был Пионтелли. Здесь могут быть приведены лишь отдельные примеры из его исследований; вообще же его статьи заслуживают тщательного изучения в оригинале [43].

Нормальные металлы, вроде цинка и свинца, можно без чрезмерного упрощения рассматривать как построенные из «готовых» катионов и электронов; поэтому процесс анодного растворения является сравнительно простым делом и заключается в переходе катионов из металлической фазы в раствор, где они гидратируются; электроны же остаются в металле. Для такой реакции требуется небольшая энергия активации и возможны значительные плотности анодного тока без значительного смещения потенциала в положительную сторону от равновесного, так же как значительные плотности катодного тока возможны при небольшом смещении потенциала в противоположном направлении. Поляризационные кривые для цинка в растворах сернокислой и хлористой соли, полученные Пионтелли, показаны на фиг. 178. Они не вполне симметричны по отношению к точке, представляющей равновесные условия, но вполне очевидно, что ход катодной кривой зависит от характера

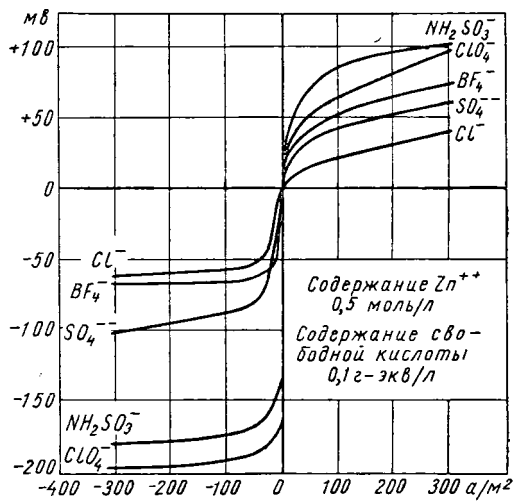
аниона. Анионы, вызывающие максимальную анодную поляризацию, вызывают и большую катодную поляризацию. Тот факт, что характер влияния аниона на катодную и анодную ветви кривой одинаковый, дает основания считать, что энергия активации обусловлена чем-то, имеющимся на металле в условиях смещения потенциала от равновесия как в катодном, так и анодном направлениях, а не анодным продуктом, препятствующим коррозии. Возможно, что энергия активации представляет собой энергию сжатия — работу, необходимую для того, чтобы металлический ион нашел свой путь сквозь слой адсорбированных частиц (например, молекул воды); эта работа меньше в том случае, когда адсорбированные частицы просты, а не сложны.

Пионтелли приписывает различное поведение ионов неодинаковой способности к деформации, т. е. способности изменять распределение электрических зарядов внутри иона или атома в зависимости от условий. Способность деформироваться у хлор-ионов высокая и на этой основе Пионтелли объясняет каталитическое влияние хлоридов на анодную и катодную реакции. Этот вопрос дополнительно обсуждается на стр. 224.

Какова бы ни была причина влияния аниона, можно вполне определенно утверждать, что для повышения потенциала нормального металла до значения, при котором по диаграмме Пурбэ может наступить пассивность, требуется очень высокая плотность тока. Поэтому нормальные металлы с трудом пассивируются при анодной поляризации.

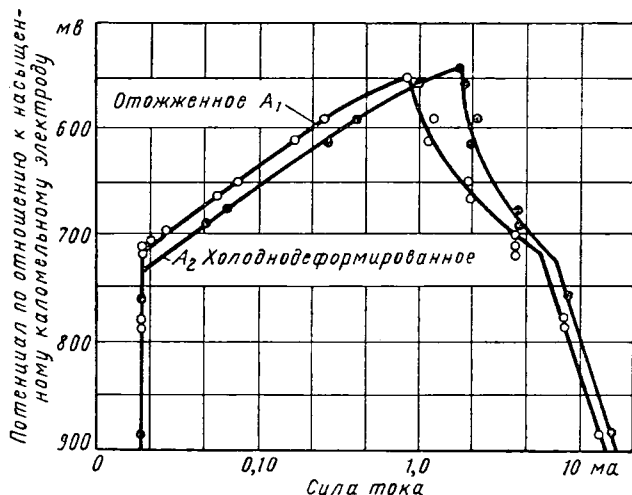
Когда мы переходим к аномальным металлам типа железа, то их поляризуемость значительно больше. Меньшие значения тока обмена (сила тока, протекающая в обоих направлениях в условиях равновесия, когда суммарная сила тока равна нулю) дают основания считать, что в этом случае имеется существенное отличие от нормальных металлов. Отделение атомов таких металлов один от другого происходит менее легко, чем в случае нормальных металлов; то же относится и к переходу ионов в процессе анодного растворения. Другими словами, энергия активации значительно выше и поляризационные кривые круче. Поэтому при работе с аномальными металлами имеется реальная возможность даже при умеренных плотностях тока достигнуть таких значений потенциала, при которых, согласно диаграмме Пурбэ, должна наступить пассивация. Это объясняет, почему «аномальные» металлы значительно легче пассивируются, чем нормальные металлы. Если судить по токам обмена, то в условиях, когда цинк или медь должны беспрепятственно переходить в раствор в виде ионов, подача ионов железа или никеля не обеспечивается и в силу необходимости должны возникнуть другие реакции, приводящие сначала к образованию окисла, а затем к выделению кислорода. Однако наличие хлоридов облегчает электродные реакции, и вероятность достижения потенциала пассивации понижается.

**Истинные поляризационные кривые.** Большинство поляризационных кривых, изученных Пионтелли с сотрудниками, относятся к обратимым системам, образуемым металлом в растворе его соли. В этих условиях анодная



Фиг. 178. Анодные и катодные поляризационные кривые для цинка, показывающие влияние различных анионов (Пионтелли и Поли).

реакция такая же, что и катодная, но противоположно направленная, а пропускаемая от внешнего источника сила тока практически эквивалентна скорости анодного или катодного процесса. Если же мы рассмотрим такую систему, когда железо погружено в раствор хлористого калия или натрия, содержащий растворенный кислород, и пропустим ток, то положение вещей несколько усложнится. На участках, работающих в отсутствие внешнего тока анодами, анодная поляризация от внешнего источника должна увеличить силу анодного тока; при этом током, который генерируется самостоятельно в металле, нельзя пренебречь. Для многих целей желательно знать, как потенциал меняется с истинной силой анодного или катодного тока



Фиг. 179. Зависимость потенциала от силы тока для чистого железа в 0,1 н НСl, не содержащей кислорода (Симнад и Эванс).

в растворе он вычислял силу анодного тока и наносил на график зависимость логарифма силы тока от потенциала (фиг. 179). Эти линии ( $A_1$ ,  $A_2$ ), которые приблизительно являются прямыми (т. е. соответствуют уравнению Тафеля), представляют собой истинные анодные поляризационные кривые, причем наибольшие значения силы тока были получены в отсутствие тока от внешнего источника. При наименьших значениях силы тока (на левом конце кривой) обеспечивалась почти полная катодная защита. Скорость коррозии является мерой не только самопроизвольно возникающего на поверхности металла анодного тока, но и (равного ему) катодного тока. Добавляя эту величину к известным значениям силы катодного тока от внешнего источника, Симнад получил истинные катодные поляризационные кривые (отрезки на правой стороне диаграммы). Они также, по-видимому, являются прямыми линиями, и, следовательно, подчиняются уравнению Тафеля<sup>1</sup>. Изменение направления кривой в точке, где начинается полная катодная защита, хорошо заметно в случае кислоты, не содержащей растворенного кислорода (в кислоте, насыщенной кислородом, эта точка четко не намечалась).

Фиг. 179, относящаяся к чистому железу в растворе кислоты, не содержащем растворенного кислорода, ясно указывает, что скорость коррозии нагар-

(сила тока частично обеспечивается работой местного коррозионного элемента, а частично внешним источником).

Такие «истинные» поляризационные кривые были получены Симнадом в его исследовании потенциалов холоднокатаного и отожженного железа в 0,1 н НСl. Он пропускал катодный ток различной силы и измерял соответствующие им потенциалы, при этом определялось также количество железа, переходившее в раствор, химическим путем. С помощью закона Фарадея по количеству железа

<sup>1</sup> В связи с небольшим числом точек на кривых, показанных на фиг. 179, навряд ли можно утверждать, что эти линии прямые, но в других кривых, полученных при нескольких иных условиях (в присутствии кислорода или используя сталь вместо железа), все указывает на то, что катодные кривые становятся прямыми в условиях, когда защита является полной.



тованного металла больше, чем отожженного, и что на всех точках, лежащих на  $A_1$  и  $A_2$ , потенциал, соответствующий данной плотности тока, в случае нагартованного металла примерно на 22 мв меньше, чем в случае отожженного железа. Те же свойства (более быстрая коррозия и меньший потенциал у нагартованного металла по сравнению с отожженным) были отмечены также у стали в растворе кислоты, не содержащей растворенного кислорода, и у железа и стали в кислоте, насыщенной кислородом [44].

При применении этого метода к случаям, когда пропускается анодный ток, сила этого тока при определении истинной катодной поляризации должна вычитаться, а не добавляться. Аналогичными методами получения истинных поляризационных кривых пользовались Эльце и Фишер [45] и особенно Хор и Холлидэй [46].

### Прочие ссылки

Специальных учебников, посвященных главным образом научным основам вопроса скорости коррозии в растворах, не существует. Тем не менее, по этому вопросу можно рекомендовать уже упоминавшиеся труды Пурбэ (стр. 811) и Пионтелли, а также статью Пионтелли по общей теории коррозии (Piontelli R., Corros. et Anticorros. 1957, 5, 291). Целесообразно ознакомиться с некоторыми статьями в книге «Passivierende Filme und Deckschichten» (под редакцией Фишера, Хауффе и Видерхольта; издатель Шпрингер), в особенности со статьями Феттера (стр. 72) и Енике (стр. 160); кроме того, рекомендуются для изучения отдельные доклады, прочитанные на симпозиуме по коррозии в Мельбурнском университете в 1955—56 г., в особенности доклад Виллиса.

Остроумный «корроскоп», изобретенный Франсисом, должен быть тщательно изучен, когда будут опубликованы подробные данные о нем. Цилиндрический образец, погружаемый в коррозионную жидкую среду, быстро вращается, так что различные его точки по очереди проходят около отверстия электролитического ключа, медленно передвигающегося вверх и вниз. Этот ключ соединен с электродом сравнения, и с помощью катодного осциллоскопа получают данные относительно распределения катодных и анодных участков во времени и в пространстве. При коррозии стали в водопроводной воде получается неменяющийся рисунок распределения анодных точек (в местах питтингов) и катодных участков; но в растворах кислот, вызывающих равномерную коррозию, наблюдается быстрое мерцание, обусловленное изменениями полярности. Перспективы этого метода вполне очевидны, в особенности если прибор можно будет отградуировать с помощью токов известной силы от внешнего источника, а затем использовать его для измерения суммарного коррозионного тока на естественно корродирующем образце. Скорость коррозии, определенную таким образом, можно затем сравнить с данными по потере в весе или по количеству металла, перешедшего в раствор, которое можно определить аналитическим путем (предварительные данные работы Франсиса находятся в печати и должны быть опубликованы в журнале Corrosion, а более подробные сведения будут, вероятно, напечатаны в журнале Journal of the Electrochemical Society).

Вопросы морфологии продуктов коррозии, которые, как указано на стр. 815, должны оказывать влияние на возможность пассивации в данных условиях, со знанием дела были рассмотрены Файткнехтом в его весенней лекции, прочитанной в 1959 г. для секции коррозии Общества химической промышленности. Эта лекция, а также дискуссия по ней будут, вероятно, опубликованы в Chem. Ind. (Lond).

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. A g a r, Частное сообщение 3/III 1959; Evans U. R., J. Iron St. Inst. 1940, 141, 219P (особенно, 221P).
2. U. R. E v a n s, T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc. (A) 1932, 137, 343.

3. U. R. Evans, Corrosion, 1951, 7, 238; Proc. Internat. Congress Pure and Appl. Chem. (London), 1947, 5, 743.
4. R. H. Brown, R. B. Mears, Trans. Electrochem. Soc., 1938, 74, 495; 1942, 81, 455.
5. R. S. Thornhill, U. R. Evans, J. Chem. Soc., 1938, p. 614; U. R. Evans, Nature, 1935, 136, 792.
6. U. R. Evans, L. C. Bannister, S. C. Britton, Proc. Roy. Soc. (A), 1931, 131, 355 (особенно стр. 366).
7. U. R. Evans, T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc. (A) 1932, 137, 343.
8. G. Bianchi, Metallurg. Ital. 1953, 45, 123, 323.
9. M. Stern, A. L. Geary, J. Electrochem. Soc. 1957, 104, 56; Stern M., N. A. C. E. Symposium, Buffalo, 9—10 мая 1956 г.; J. Electrochem. Soc. 1957, 104, 600, 645.
10. J. T. Waber, M. Rosenbluth, B. Fagan, J. Electrochem. Soc. 1954, 101, 271 (электроды в одной плоскости при ничтожной поляризации); там же, 1955, 102, 344 (электроды в одной плоскости с одинаковыми поляризационными параметрами, причем один электрод бесконечных размеров); там же, 1955, 102, 420 (полубесконечные электроды в одной плоскости); там же, 1956, 103, 64 (влияние толщины слоя электролита); там же, 1956, 103, 567 (очень тонкие пленки, предельный случай); T. P. Hoar, J. N. Agar, Disc. Faraday Soc. 1947, 1, 158.
11. L. J. Benson, R. H. Brown, R. B. Mears, Trans. Electrochem. Soc. 1939, 76, 259.
12. S. C. Britton, T. P. Hoar, U. R. Evans, J. Iron. St. Inst., 1932, 126, 365 (особенно стр. 370).
13. G. Bianchi, Atti. Collegio Ingeneri Milano, 1956, 5—6; G. Bianchi, B. Rivolta, Chimica e Industria 1954, 36, 358; G. Bianchi, Corrosion et Anticorrosion 1957, 5, 146; F. Tödt, Z. Elektrochem. 1928, 34, 586; P. Delahay, J. Electrochem. Soc. 1950, 97, 198, 205; 1952, 99, 414, 546; R. Piontelli, G. Poli, Atti Accademia d'Italia, 1942, 13, 903.
14. M. Stern, J. Electrochem. Soc., 1955, 102, 609, 663.
15. H. I. Engell, Arch. Eisenhüttw., 1958, 29, 553.
16. K. F. Bonhoeffer, W. Jena, Z. Elektrochem. 1951, 55, 151; M. Stern, Corrosion, 1958, 14, 440t.
17. C. Wagner, W. Traud, Z. Elektrochem. 1938, 44, 391; A. C. Makrides, N. M. Komodromos, Hackerman, J. Electrochem. Soc., 1955, 102, 363; R. G. Van Name, D. U. Hill, Amer. J. Sci., 1916, 42, 301; W. G. Whitman, R. P. Russeell, C. M. Welling, J. D. Cochran, Industr. Engng. Chem., 1923, 15, 672; C. V. King, «Pittsburgh International Conference on Surface Reactions», 1948, стр. 5; C. V. King, M. Hochberg, H. Salzberg, F. S. Lang, J. Electrochem. Soc., 1950, 97, 191, 290; 1952, 99, 295.
18. H. Kaesche, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 191.
19. H. S. Rawdon, E. C. Groesbeck, U. S. Bureau of Standards, Tech. Paper 1928, 367, 243.
20. F. H. Jeffery, Частное сообщение, 1934 г.
21. W. J. Shutt, A. Walton, Trans. Faraday Soc., 1932, 28, 740; 1934, 30, 914; 1935, 31, 636; J. A. V. Butler, (G. Armstrong, J. D. Pearson), Trans. Faraday Soc. 1934, 30, 1173; 1938, 34, 806; W. I. Müller, E. Löw, Trans. Faraday Soc. 1935, 31, 1291.
22. R. H. Roberts, W. J. Shutt, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 1455.
23. W. I. Müller, «Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung», 1933 (Verlag Chemie).
24. U. R. Evans, «Metallic Corrosion, Passivity and Protection» 1946, стр. 51—54.
25. U. F. Franck, Диссертация, Геттинген, 1954.
26. K. F. Bonhoeffer, U. F. Franck, Z. Elektrochem., 1951, 55, 180; U. F. Franck, Z. Elektrochem., 1951, 55, 154; U. F. Franck, K. Weil, Z. Elektrochem., 1952, 56, 814; K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 1951, 55, 274; K. F. Bonhoeffer, K. I. Vetter, Z. Phys., Chem., 1950—51, 196, 127; K. I. Vetter, Z. Phys. Chem. 1953, 202, 1; см. также работу Оливье, стр. 216 настоящей книги.
27. Zeitschrift für Elektrochemie, 1958, 62, 619—827.
28. F. Flade, Z. Phys. Chem., 1911, 76, 513; H. Beinert, K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., 1941, 47, 441.
29. M. J. Pryor, J. Electrochem. Soc., (в печати).
30. M. Pražák, V. Pražák, Coll. Czech. Chem. Comm., 1956, 21, 564.
31. T. P. Hoar, J. Electrodep. Tech. Soc., 1938, 14, 33.
32. R. B. Mears, R. H. Brown, Trans. Electrochem. Soc., 1938, 74, 519.
33. U. R. Evans, Metals and Alloys, 1931, 2, 62.
34. U. R. Evans, L. C. Bannister, S. C. Britton, Proc. Roy. Soc. (A), 1931, 131, 355 (в особенн. стр. 366).
35. Дж. М. Пирсон, Статья в сборнике «Коррозия металлов», Госхимиздат, 1952 г., т. II, стр. 963; G. R. Kehn, E. J. Wilhelm, Corrosion, 1951, 7, 156; S. C. Britton, Corrosion, 1951, 7, 403; E. Schaschl, G. A. Marsh, Corrosion, 1957, 13, 243t;

- W. J. Schwerdtfeger, A. C. Mc Dorman, J. Electrochem. Soc., 1952, **99**, 407; W. J. Schwerdtfeger, Bur. Stand. J. Res. 58, 145; E. W. Haycock, Corrosion 1957, **13**, 767t.
36. G. Bianchi, Annali de Chimica, 1953, **43**, 173; 1956, **46**, 742. Ricerca Sci., 1956, **26**, 427, 2359.
37. E. Schaschl, G. A. Marsh, Corrosion 1957, **13**, 243t (в особенн. табл. 1, стр. 247t); W. J. Schwerdtfeger, Bur. Stand. J. Res. 1957, **58**, 145 (в особенн. стр. 150).
38. T. P. Hoar, Trans. Faraday Soc., 1934, **30**, 472 (в особенн. стр. 481).
39. C. J. Wagner, J. Electrochem. Soc., 1952, **99**, 1; 1957, **104**, 631.
40. L. C. Bannister, U. R. Evans, J. Chem. Soc., 1930, стр. 1361.
41. M. Pourbaix, «Thermodynamiques des Solutions aqueuses diluées (Meinema, Delft).
42. M. Pourbaix, Z. Elektrochem., 1958, **62**, 670.
43. R. Piontelli, G. Poli, Gaz. chim. ital., 1948, **78**, 717; 1949, **79**, 210, 214, 538, 642, 863; R. Piontelli, G. Bianchi, там же, 1950, **80**, 581; R. Piontelli, там же, 1955, **85**, 665; Poli G., там же, 1956, **86**, 526; R. Piontelli, Ricerca Sci., 1948, **18**, 824; R. Piontelli, G. Bianchi, U. Bertocci, B. Rivolta, там же, 1956, **26**, 838; R. Piontelli, G. Serravalle, R. Ambrosetti, Metallurg. ital., 1955, **47**, 200; R. Piontelli, J. Chim. physique 1948, **45**, 115; 1949, **46**, 288; 1952, **49**, C53; R. Piontelli, Z. Elektrochem., 1951, **55**, 128; R. Piontelli, G. Bianchi, R. Aletti, там же, 1952, **56**, 86; R. Piontelli, G. Serravalle, Trans. Inst. Metal Finishing 1957, **34**, 293; R. Piontelli, J. Inst. Met., 1951—52, **80**, 99; R. Piontelli, Corrosion 1953, **9**, 115. Литература, опубликованная до 1955 г., приведена в статье R. Piontelli, Ricerca Sci., 1955, **25**, 750.
44. M. T. Simnad, U. R. Evans, Trans. Faraday Soc., 1950, **46**, 175.
45. J. Elze, H. Fischer, J. Electrochem. Soc., 1952, **99**, 259.
46. T. P. Hoar, R. D. Holliday, J. Appl. Chem., 1953, **3**, 502.
-

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ ПРИ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

**Воспроизводимость и разброс результатов.** Обычные химические реакции, если они выполнены аккуратно, воспроизводимы; при многократном повторении опыта во всех случаях могут быть получены те же количественные результаты. Воспроизводимость имеет место вследствие того, что в изучаемом объеме содержится огромное количество молекул или ионов, а это по принципу Бернулли, о чем будет сказано ниже, приводит к малому разбросу данных опыта.

В случаях, когда в объеме имеется ограниченное число молекул или ионов, разные объемы могут вести себя различно. Наиболее простой пример дает не химия, а физика. Если пропускать пузырьки газа через жидкость, в него попадают субмикроскопические частицы, так как каждый поднимающийся пузырек воздуха, прорываясь через поверхность жидкости, поднимает небольшой «мыльный пузырь». Исключительно тонкая пленка разрывается и в поднимающийся воздух попадают мелкие частицы жидкости. Число ионов в каждой маленькой частице невелико и, хотя в среднем в каждой частице число отрицательных и положительных ионов одинаково, в некоторых отдельных частицах имеется избыток положительных ионов, а в некоторых отрицательных. Это является одной из причин, по которой многие из улетающих частиц оказываются электрически заряженными. При других обстоятельствах оказывают влияние другие факторы, что было исследовано Харпером [1]. Он отмечает, что в условиях, когда причиной появления зарядов является ограниченное количество ионов в каждой частице, между результатами опытов и статистическими вычислениями имеется отличное совпадение.

Разброс результатов при коррозионных испытаниях иногда бывает не вследствие того, что число частиц ограничено, а потому что число точек на поверхности образца, на которых может протекать анодная (или катодная) реакция, может быть весьма мало. В результате этого два образца, которые кажутся идентичными, ведут себя по-разному. Если коррозия широко распространилась (анодный и катодный процессы протекают в большом количестве точек), можно ожидать хорошей воспроизводимости и при многократном тщательном повторении опытов результаты количественно повторяются. Однако если разрушение наблюдается в ограниченном числе точек, воспроизводимости нет, как бы аккуратно не проводилась работа. Если экспериментатор получает в разных случаях различные результаты, то это не потому, что он недостаточно искусен, но существуют действительные обстоятельства, при которых невозможна полная воспроизводимость.

Рассмотрим, например, случай, когда на коррозию испытывается образец размером  $1 \times 1$  см. Испытание производится в растворе, в котором (в среднем) возникает на  $1 \text{ мм}^2$  один коррозионный центр. «Ожидаемое» число

центров коррозии на каждом образце равно 100. Предполагая, что каждый активный центр не влияет на активность другого, мы и получим приблизительно (но не точно) по 100 центров на каждом образце. Добавляя в раствор определенное количество ингибитора можно уменьшить количество центров до любого значения. Предположим, что добавлено такое количество ингибитора, что число центров уменьшено до одного на  $dm^2$ . В этом случае воспроизводимость, конечно, невозможна, так как ожидаемое количество центров будет только 0,01 на образец, т. е. приблизительно на 99% образцов не будет коррозии и приблизительно на 1% будет по одному центру на образце. Шансы на образование двух центров на образце будут очень малы.

Даже в том случае, если ингибитора будет добавлено такое количество, что число центров коррозии становится один на  $1\text{ см}^2$ , т. е. один центр на образец, едва ли может быть достигнута воспроизводимость. В этом случае физически возможно, чтобы на каждом образце было по одному коррозионному центру, однако пуассоновское распределение предусматривает, что приблизительно на 36,8% образцов не будет коррозионных центров и на некотором количестве образцов их будет по два или даже по три центра.

Практическое значение этого ясно, если мы рассмотрим металл, соприкасающийся с жидкостью, в которой возникает один коррозионный центр на  $1\text{ дм}^2$ . При лабораторных испытаниях, когда образцы имеют размеры в несколько квадратных сантиметров, почти всегда коррозия невелика. Если такой же металл применен для изготовления промышленных сосудов или аппаратов, имеющих поверхность в несколько квадратных метров и соприкасается с такой же жидкостью, вероятность возникновения коррозии, несомненно, возрастает. В этих случаях лабораторные испытания, проведенные в малых масштабах, могут ввести в заблуждение. Необходимо статистически обработать результаты опытов, чтобы предвидеть разрушение промышленных аппаратов.

**Принцип Бернулли.** Причина, по которой улучшается воспроизводимость по мере увеличения количества опытов, хорошо иллюстрируется рассмотрением бросания монеты или костей. Установим, что «успех» в обоих случаях — это получение «решки» или «шестерки». Если  $p$  — вероятность успеха при одном броске, а  $q$  — неудача, тогда для монеты  $p = 1/2$ ,  $q = 1/2$ , а при бросании кости  $p = 1/6$  и  $q = 5/6$ . Предположим, что монету бросали 4 раза, тогда шансы на четыре успешных броска  $(1/2)^4 = 1/16$ . Шансы на четырехразовое успешное бросание кости равно  $(1/6)^4 = 1/1296$ . Шансы на три удачных броска кости при одном неудачном равно

$$\frac{1}{6} \times \frac{1}{6} \times \frac{1}{6} \times \frac{5}{6} = \frac{5}{1296}.$$

Таким образом шанс на успешные броски кости, сопровождаемые одним неудачным, будет в 4 раза больше, а именно  $\frac{5}{324}$ , причем неудачный бросок может быть как первым, так и вторым, третьим или четвертым. Многие читатели знают, что шанс на  $n$  удачных бросков при общем числе бросков, равном  $m$ , получают, решая бином  $(p + q)^m$ :

$$C_0 p^m + C_1 p^{m-1} q + C_2 p^{m-2} q^2 + C_3 p^{m-3} q^3 + \dots + C_m q^m,$$

где коэффициент  $C_n$  равен  $\frac{m!}{n!(m-n)!}$ . Тогда 1, 2, 3 и т. д. члены в этой серии соответствуют 0, 1, 2 и т. д. шансам удачных бросков.  $n$ -член всегда соответствует  $(n-1)$  шансам удачных бросков.

Таково биномиальное распределение. Вычерчивая вероятность получения различного числа удачных бросков, мы получаем диаграмму распре-

деления, у которой наивысшая точка (или мода), как и ожидалось, находится около  $pm$ .

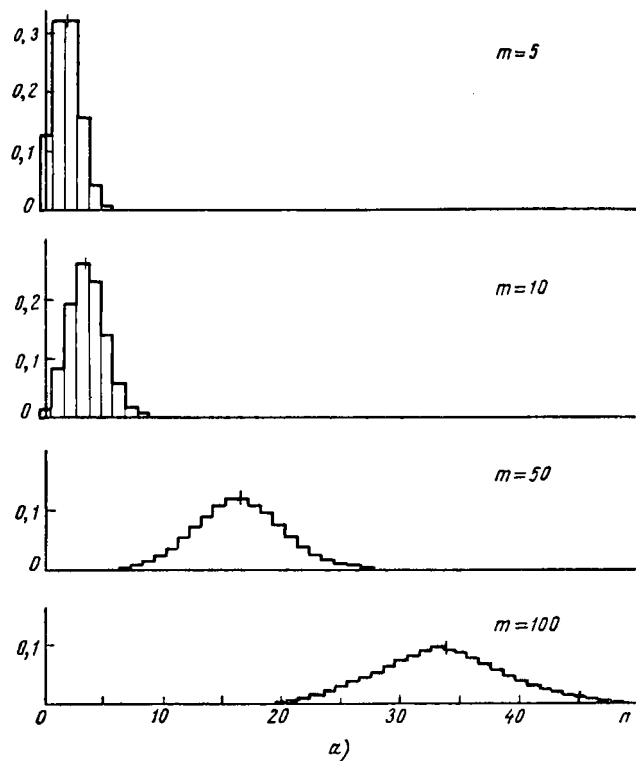
При  $p = 1/2 = q$ , как например в случае бросания монеты, кривая симметрична; в общем случае она асимметрична. Фиг. 180, *a* описывает случай извлечения шаров из ящика, в котором имеется один красный и два черных шара ( $p = 1/3$ ,  $q = 2/3$ ). Если  $m$  мало, то диаграмма состоит из высоких ступеней; чем больше  $m$ , тем ступени становятся меньше, давая почти пологую кривую. С приближением  $m$  к бесконечности кривая становится все более плавной.

С увеличением  $m$  кривая распространяется по горизонтальной оси. На первый взгляд кажется, что воспроизводимость становится хуже, так как число отклонений увеличивается. На практике нас интересует не абсолютное отклонение от среднего значения, а отклонение, выраженное как часть средней. Если на абсциссе будет отложено не  $n$ , а  $n/m$ , мы получим кривую, которую можно назвать — «кривая частичного распределения» (фиг. 180, *b*). Сравнивая обе диаграммы видно, что с увеличением  $m$  кривая полного распределения становится более пологой, а частичного распределения более крутой. Если  $m = 1000$ , то результаты повторных опытов почти все близки к 0,33. Другими словами в одной трети всех случаев вытяскивается красный шар. Данные по этому вопросу можно найти в книге Фрея [2].

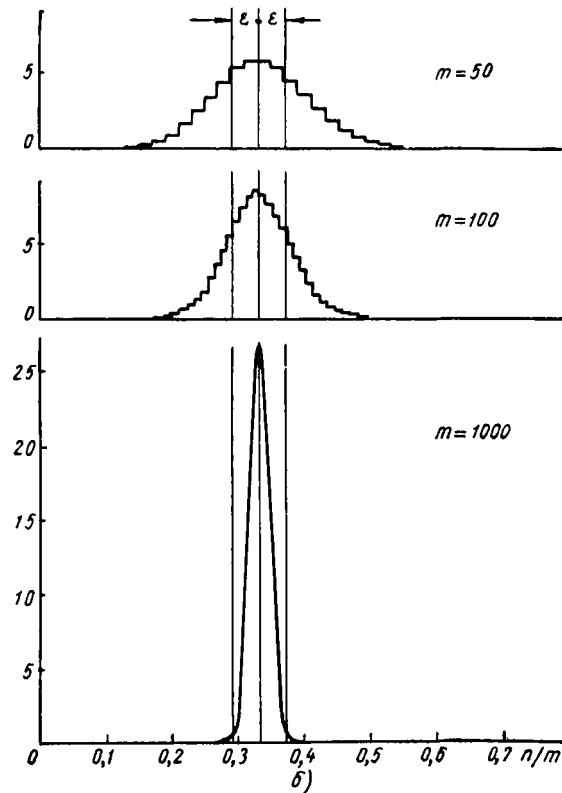
Нужно упомянуть о некоторых часто встречающихся ошибках. Общеизвестно, что если бросить монету 100 раз и даже если во всех случаях орел окажется наверху, шансы на получение при следующих бросках решки остаются равными  $1/2$ . Это положение является истинным, если монета была обычной и бросок был сделан правильно. Однако если при 100 последовательных бросках получался орел, то возникают предположения, что или у монеты с обеих сторон орел, или она несимметрична по весу, или же бросок сделан человеком, специально упражнявшимся в бросании монеты. Если эти и подобные обстоятельства исключаются, шансы на получение при броске решки остаются равными  $1/2$ .

Имеются случаи, когда монотонная последовательность результатов может изменить оценку в обратном направлении. Если из ящика, содержащего красные и черные шары в одинаковом количестве, вынимаются шары по одному и убыль их не восполняется и если вначале оказались вынуты красные шары, то в дальнейшем шансы на удаление черных шаров становятся больше  $1/2$  вследствие того, что их содержание в ящике увеличивается. Такое рассуждение будет правильным, если вначале в ящике содержалось одинаковое количество красных и черных шаров. Если же подряд было вынуто довольно много красных шаров, то предположение, что произошла ошибка и в ящике находятся только красные шары, становится вероятным.

**Применение рассмотренных принципов к вопросам коррозии.** Значение вышеприведенных рассуждений для коррозионных измерений следующее: если, как в случае коррозии цинка или железа в растворах соли при доступе избытка кислорода, коррозия распространяется на значительную поверхность и скорость коррозии в основном определяется скоростью восполнения кислорода у участков, на которых протекает катодная реакция, можно ожидать хорошей воспроизводимости. При этом предполагается, что на каждом образце таких участков достаточное количество. Если при тщательном контроле условий опыта результаты хорошо воспроизводимы, вероятно число таких участков велико. Даже в опытах с каплями, поверхность которых мала (порядка  $1\text{ см}^2$ ), в начале опыта наблюдается хорошее совпадение. Цифры, полученные в опытах по коррозии в каплях, проведенные в 1924 г., даны в табл. 9. В этой таблице каждая цифра является средней из четырех опытов.



Фиг. 180 а. Повышение полного распределения результатов вследствие увеличения числа опытов (Т. С. Фрей)



Фиг. 180 б. Уменьшение частичного распределения результатов вследствие увеличения числа опытов (Т. С. Фрей).

В табл. 33 приведены результаты каждого опыта. Нужно отметить, что, по крайней мере, при непродолжительных опытах воспроизводимость была исключительно хорошей<sup>1</sup>.

Таблица 33

Коррозия стали под каждой каплей раствора соли в  $10^{-5}$  г [3]

Электролит	5,5 часа				18,5 часа				48,75 часа			
0,1 н KCl	65	65	66	66	191	210	200	194	350	257	325	512
0,1 н K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71	73	77	77	222	207	215	197	325	327	435	305
0,1 н KNO <sub>3</sub>	80	75	82	77	208	264	232	235	300	302	357	307

В тех случаях, когда в жидкости присутствует ингибитор, возникает иная ситуация, особенно тогда, когда объем электролита мал (как например, в опытах с каплями). На некоторых образцах наблюдается ржавчина, на других не замечается никаких видимых изменений. У испытанных образцов имеется заметная разница в отношении количества и распределения корродировавших участков. Это не удивительно, так как число центров, в которых может развиваться коррозия, невелико, а принцип Бернулли для этих случаев предусматривает незначительную воспроизводимость. Даже в отсутствии ингибитора для такого материала, как нержавеющая сталь или алюминий, где разрушение обычно локализуется на ограниченной поверхности, воспроизводимость может быть плохой.

Если низкая воспроизводимость обуславливается случайными ошибками измерения, то проведением многократных опытов и взятием среднего можно добиться точности. Средняя ошибка вообще равна  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ , где  $N$  — число проведенных измерений. При достаточном количестве повторений может быть получено значение желаемой точности<sup>2</sup>.

В том случае, когда разброс происходит не из-за ошибки инструмента, а по свойству изучаемого явления, нет смысла искать средние значения как наиболее «точные». Соответственно измерениям все значения имеют примерно одинаковую точность. В подобном случае среднее значение теряет свой особый интерес. Возможно, что мода (значение, получаемое более часто, чем любое другое) играет большую роль, оно находится в верхней точке диаграммы распределения и совпадает со средним значением, если диаграмма симметрична. В других случаях может быть пригодна медиана. В основном сведения, которые нужны для практических целей, когда воспроизводимость низка, представляют собой не отдельные числа (среднее значение или моду), а диаграмму распределения или оценку вероятностей. Эта диаграмма показывает вероятность получения значений в определенных пределах или же возможность превышения некоторого значения, которое рассматривается как опасное. К сожалению, даже когда каждый опыт повторен 20 или 30 раз (а в коррозионных исследованиях небольшое количество опытов предполагает большее количество повторений) надежда на получение точной диаграммы распределения мала. Однако, правильно обрабатывая данные, мы можем, по крайней мере, получить представление о распределении, которое смогло бы более точно выявиться при изучении

<sup>1</sup> Большой разброс при более длительных опытах объясняется распространением щелочи, образовавшейся на катодах, вызывавшей увеличение катодной поверхности.

<sup>2</sup> Намерение достигнуть точности повторением опытов приводит к неудаче в том случае, если измерительный инструмент, вместо случайных ошибок, делает ошибки в каком-либо одном определенном направлении.



нескольких сотен образцов. Ясно, что необходимо использовать полученные данные наилучшим образом, что в настоящее время часто не делается.

**Диаграммы распределения.** Во многих областях науки и техники методом, наиболее часто избираемым для получения сведений, связанных с распределением, является метод гистограммы. Этот метод недостаточно точен и трудоемок, но имеет широкое применение благодаря своей наглядности.

Например распределение роста людей можно показать рядом вертикальных линий. Число этих линий соответствует количеству групп людей определенного роста. Данные линии строятся на равных интервалах по высоте (каждый интервал может иметь разницу высот роста, например в 1 дюйм). Вершины этих линий образуют грубую кривую распределения. Вместо линий обычно предпочитают строить прямоугольники, которые в совокупности и образуют гистограмму (фиг. 181).

Распределение, показанное на фиг. 180, является также гистограммой.

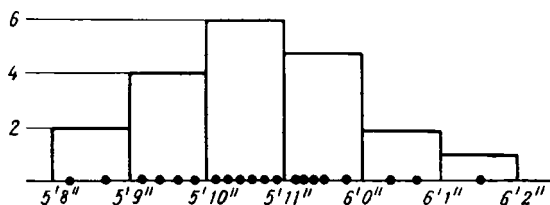
Этот метод настолько прост, что не нуждается в обсуждении. Когда имеется большое количество отдельных измерений, которые должны быть рассмотрены, нет никаких существенных оснований, чтобы не воспользоваться этим методом. Однако, для того чтобы показать распределение результатов некоторого количества идентичных коррозионных опытов, число которых не превышает 20 или 30, этот метод бесполезен. Предположим, например, что имеется 24 результата, представляющих потерю веса образцов в 24 коррозионных опыта, которые мы считаем идентичными.

Если разделить результаты опытов на восемь равных частей, то для нашей гистограммы получим восемь участков. В среднем на каждый участок придется только три значения, вследствие чего его высота будет изменяться резкими скачками и результаты не смогут дать точного представления о значениях по вертикали. Если же мы возьмем шесть участков с четырьмя образцами (в среднем) в каждом или даже четыре участка с шестью образцами, мы получим большую точность по высоте, но количество участков будет явно недостаточным, чтобы обеспечить хорошую точность по горизонтали.

Неудовлетворительность метода гистограмм вытекает из того, что он включает неточные и лишние данные.

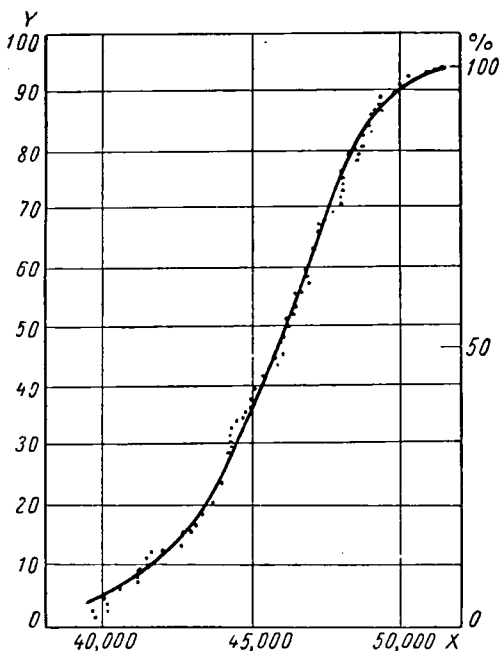
При построении гистограммы (фиг. 181) используются все точки в пределах определенного ряда, хотя они имеют значение, которое не является истинным.

Не принимается также во внимание истинное расположение точек в пределах одного участка, а заменяется средним. Если точки в данном участке в большинстве своем находятся у левой границы отрезка (как например, в отрезке от 5'11" до 6'0", фиг. 181), полученная гистограмма будет точно такой же, как если бы они находились у правой границы. Ясно, что 24 значений недостаточно для того, чтобы дать сколько-нибудь точное представление о совокупности, в отношении которой этот пример разбирается. Эти данные можно обработать с большей пользой, чем построением гистограммы. Если сопоставить с потерей веса  $W$  количество образцов  $n < w$  с потерей веса менее  $w$ , то получим 24 точки, указывающие общее направление кумулятивной кривой. Эта кривая не пройдет через все точки, но она пройдет весьма близко к большинству точек. Кривая, полученная таким образом, даст некоторое



Фиг. 181. Пример гистограммы. Точный рост каждого человека в данном примере показан точкой на горизонтальной линии. Количество людей, приходящееся на каждый отрезок, выражается высотой соответствующего участка.

представление о распределении в совокупности, из которой взяты наши образцы. Она будет заметно отличаться от кривой, которую можно будет получить из 240 или 2400 образцов, но все же сможет дать хотя бы приблизительное представление о распределении. Для получения данных, отвечающих более высокой точности, безусловно, нужно больше 24 образцов. На фиг. 182,



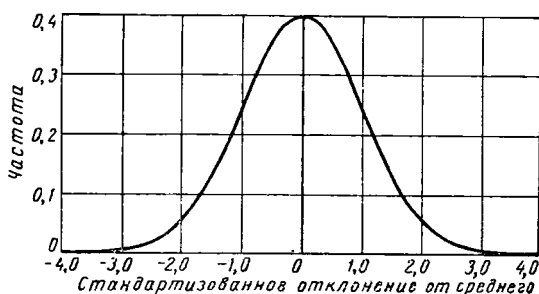
Фиг. 182. Кумулятивная кривая, показывающая распределение 94 образцов.

Рассмотренный способ выражения данных нагляден и понятен каждому. Построение кривой частот требует достаточно тщательных вычислений. Кроме того, при построении кривой частот по различным причинам возникают неточности, одной из которых является применение графического дифференцирования, которое часто выполняется недостаточно удовлетворительно, хотя точность могла бы быть значительно повышена.

**Измерение вариаций.** Возможно, что наиболее подходящим методом выражения разброса в группе из  $N$  опытов, является дисперсия  $\sum x^2/N$ , где  $x$  — отклонение каждого измерения от средней величины. Если из предыдущих работ среднее значение заранее неизвестно, необходимо его определить, взяв среднее из результатов  $N$  опытов. В этом случае лучшим выражением дисперсии будет  $\sum x^2 / (N - 1)$ . Если  $N$  не слишком мало, разница между двумя выражениями невелика и можно употреблять более простую форму  $\sum x^2/N$ .

кривая, построенная для 94 образцов, дает достаточно высокую степень надежности<sup>1</sup> в отношении распределения в совокупности. Дифференцированием мы можем получить кривую частот (подобную кривой на фиг. 183), которая достигает своей высшей точки там, где кумулятивная кривая имеет наибольшую крутизну. Смысл кривой частот лучше всего объясняется следующим: количество образцов, заключенных между  $x$  и  $(x + dx)$  может быть представлено, как  $ydx$ , где  $y$  — является ординатой, соответствующей данному значению  $x$ .

Кумулятивная кривая является во многих случаях наилучшим способом выражения полученных данных. Фиг. 182 фиксирует все имеющиеся данные о наших 94 образцах достаточно сжато и сразу же показывает или число, превышающее любое выбранное значение  $x$  (левая шкала), или, если требуется, процентное отношение, превышающее это значение (правая шкала).



Фиг. 183. Кривая нормального распределения.

<sup>1</sup> Пикер добавляет объяснение: «Степень надежности может быть грубо оценена разделением наблюдения по порядку, в котором они проводились, на четные и нечетные и сравнением полученных кривых».

Применение квадратов отклонений предполагает, что отклонения в любую сторону от среднего значения в одинаковой мере ведут к возрастанию дисперсии, что представляется логичным. Дисперсия является величиной аддитивной. Если две совершенно отдельные и независимые причины, например изменение материала и неточность инструмента, вызывают два различных отклонения, то средний квадрат, который вызван влиянием обеих причин, представляет собой сумму отдельных дисперсий.

Среднее квадратичное отклонение  $\sigma$  — корень квадратный из дисперсий  $\sqrt{\frac{\sum x^2}{N}}$  — может также служить мерой разброса, но не является величиной аддитивной. Коэффициент вариаций является средним квадратичным отклонением, выраженным в процентах от среднего значения  $100 \sigma/M$ . В некоторых случаях он может быть лучшим показателем стремления к колебаниям, чем само среднее квадратичное отклонение, поскольку абсолютное значение  $\sigma$  «выглядит большим», когда  $M$  велико, и «выглядит малым», когда  $M$  мало.

«Стандартизированное отклонение»  $x/\sigma$  или  $\delta$  представляет собой отклонение любого измерения, выраженное как доля среднего квадратичного отклонения  $\sigma$ . Оно не имеет размерности. Если мы измеряем длину, то оно будет одинаковым вне зависимости от того, выражена она в сантиметрах или дюймах. Коэффициент отклонений также не имеет размерности.

**Нормальное распределение.** При рассмотрении биномиального распределения (стр. 838) было отмечено, что с увеличением  $m$  крутая кривая постепенно становится более полой, а при  $p = 1/2 = q$  она симметрична. В таком случае кривая, выражающая биномиальное распределение, приближается в участках, близких к моде, к кривой хорошо известного нормального распределения.

Следует отметить, что распределение Пуассона, которое будет рассмотрено ниже, становится почти неотличимым от нормального распределения в участках, близких к моде, хотя оно должно расходиться в удаленных участках, так как распределение Пуассона не имеет отрицательных значений, а нормальное распространяется до  $-\infty$ . Связь между этими тремя распределениями и обстоятельства, при которых одно может быть заменено другим, хорошо рассмотрены Фреем [5].

Хотя нормальное распределение имеет меньше претензий на универсальность, чем это предполагается, оно широко используется в настоящее время и заслуживает серьезного изучения. Оно наиболее просто выражается с помощью стандартизированного отклонения.

$$\delta = x/\sigma.$$

Частота различных значений  $\delta$  может быть выражена следующим образом:

$$F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\delta^2/2} d\delta.$$

Нормальное распределение, выраженное в виде кривой частот, показано на фиг. 183 или кумулятивной кривой<sup>1</sup>, фиг. 184, где ордината

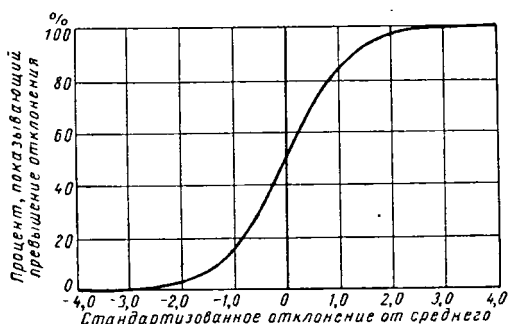
$$\int_{-\infty}^{\delta} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\delta^2/2} d\delta.$$

<sup>1</sup> Заметим попутно, что площадь, очерченная кривой, равна единице, так как

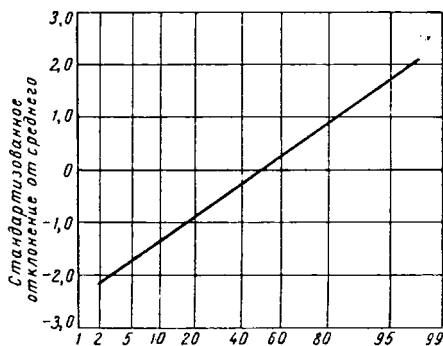
$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\delta^2/2} d\delta = \sqrt{2\pi}.$$

Если при вычерчивании применить разграфленную бумагу с условной шкалой, соответствующей данному интегралу, вместо кривой будет получена прямая линия (фиг. 185). Это может иметь место при выполнении требований нормального распределения. Таким образом, можно установить, существует ли нормальное распределение для данного ряда значений.

Частота количества нормально распределенных значений при  $\pm \infty$  равна нулю. Так как отрицательного значения скорости коррозии во многих случаях не может быть, исключая случаи, когда электролит, в котором протекает коррозия содержит ионы металла, которые могут осаждаться на корродирующем образце, то нельзя ожидать, что коррозионные процессы будут строго подчиняться нормальному распределению. Однако, как уже отмечалось, некоторые другие распределения, не заключенные в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ ,



Фиг. 184. Нормальное распределение, выраженное кумулятивной кривой.



Фиг. 185. Нормальное распределение, выраженное прямой на графике с условной шкалой.

становятся практически неразличимы от нормального распределения в области моды. Предположим, что результаты испытаний на коррозию соответствуют одному из таких распределений, в которое не включаются отрицательные значения. В этом случае нормальное уравнение может обеспечить удобное и быстрое определение частоты, с которой могут быть получены разные значения в пределах моды, т. е. области, в которой значения обычно попадают. При правильном решении это чрезвычайно удобно, так как свойства совокупностей, подчиняющихся нормальному распределению могут быть определены по таблице. Среднее и среднеквадратичное отклонение легко подсчитать. Процентное отношение числа образцов, которые дадут отклонение большее, чем заданные значения от  $\sigma$ , может быть получено из таблиц. Вероятность получения ненормально большого отклонения практически очень важна. Именно эта задача является одной из главных при применении статистических методов. В случае отклонений, не очень превышающих  $\sigma$ , этот метод, по всей вероятности, будет пригоден. Он может быть также использован при отклонениях ниже  $\sigma$ , его надежность в этом случае должна зависеть от значений, которых достигают крайние величины. При действительно нормальном распределении только один образец из 100 будет иметь отклонение, превышающее  $2 \cdot 3\sigma$ , только один из 1000 — свыше  $3 \cdot 1 \sigma$  и т. д. Если можно быть уверенным, что распределение в этих областях почти нормально, можно подобрать такие значения. Однако полной уверенности в этом быть не может.

Можно употребить термин квазинормальное к любому распределению, которое в области, близкой к моде, где находится большинство экспериментальных значений, почти совпадает с нормальным. Но в удаленных областях, возможно, не будет экспериментальных точек, и распределение отклонится от нормального. Эти области, однако, интересны, так как они представляют исключительные и возможно катастрофические случаи. Предположим, что

одно из таких квазинормальных распределений представляет собой истинное распределение, включающее очень большое количество значений, полученных из опытов. Почти определенно, что значения, полученные из меньшего числа опытов, расположенные главным образом в непосредственной близости от моды, будут следовать нормальному распределению. Если предположить, что распределение является нормальным и в удаленных областях, и на этом основании подсчитать вероятность получения результатов, указывающих на возможность катастрофического разрушения, то этот подсчет может привести к серьезной ошибке<sup>1</sup>.

Например, известно, что пределы усталости образцов, которые считались одинаковыми, в действительности отличаются друг от друга. Принято считать, что распределение пределов усталости не является нормальным, но некоторые авторитеты считают, что логарифмы пределов соответствуют закону нормального распределения. В определенных случаях для области, близкой к моде, подобный взгляд справедлив. В других случаях это недостаточно очевидно<sup>2</sup>.

Рассмотрим случай, в котором имеется достаточное доказательство того, что логарифмы пределов усталости вблизи моды распределены нормально. Возникает вопрос, возможно ли выявить случай опасно малого предела усталости для какого-либо из образцов, предполагая, что нормальное распределение распространяется и в отдаленных областях. По-видимому, подобные предположения были сделаны раньше. Причиной, вследствие которой не возникало серьезных разрушений, являются по всей вероятности благоприятные условия, ведущие к удалению от нормального положения в сторону большей безопасности.

Эта книга не занимается усталостью как таковой. Следует иметь в виду, что если статистические методы прилагаются к коррозионной усталости или к коррозии под напряжением, то следует применять такие опыты, результаты которых позволяют приспособить значения, изображающие коррозионное поведение (или функции этих значений) к кривой нормального распределения. Эта кривая может быть получена экстраполяцией (возможно упрощенной с помощью применения условной шкалы), что должно быть сделано, для того чтобы получить сведения о возможности появления исключительных результатов в области, в которой непосредственные экспериментальные данные не действительны. Соображения, полученные таким образом, могут приниматься только после тщательного рассмотрения значений, при которых использовалась большая часть экстремальных наблюдений. Осторожность особенно необходима в том случае, когда исключительные результаты представляют собой разрушение. Следует помнить что многие обстоятельства, которые обеспечивают успех нормальному распределению в других областях знаний, с трудом могут быть применены к коррозии. Во многих разделах биологии нормальное распределение пригодно для выражения данных наблю-

---

<sup>1</sup> Этот вопрос рассматривается в книге Гумбела. Одной из наиболее распространенных идей является идея «беспредельных вариаций», однако это противоречит здравому смыслу, так как статистические вариации должны соответствовать физическому смыслу, а безграничность превышает реальность. Автор встретил это возражение, когда он пропагандировал свою теорию приливов. В то время этот вопрос был поднят применительно к другим неограниченным распределениям, не принимая во внимание, что методы основывались на той же идее.

Гумбель доказывает, что «этот предмет не так серьезен как кажется, так как отказ от существования верхнего или нижнего предела связывается с утверждением, что вероятность для чрезвычайно больших (экстремальных) значений отличается от единицы (или нуля) на величину, которая может быть сколь угодно малой. Распределения, пользующиеся наибольшим распространением, обладают именно таким свойством [6].

<sup>2</sup> На основании кривой, опубликованной в хорошо известном журнале, построенной только по четырем точкам, утверждается, что распределение по существу нормально. Было испытано 23 образца, из которых 19 разрушились. Результаты были выражены гистограммой по четырем точкам, таким образом данные полностью не были использованы.

дений с приемлемой точностью. В раннем исследовании кинематической теории газов нормальное (Гаусса) распределение молекулярного движения играет большую роль. Фрэй считает, что кинетика газов является практически единственной проблемой (в физике), «в которой так называемый нормальный закон проявляется как следствие аргумента, который даже звучит физически». Ни один из этих случаев «нормальности» не имеет ничего общего с проблемами коррозии. Другой причиной важности нормального распределения в областях знаний, где данные имеются в изобилии, является то обстоятельство, что там, где отдельные значения далеки от нормального распределения, средние значения группы величин показывают примерное подобие нормального распределения.

Эта приближенность увеличивается по мере возрастания количества данных. В некоторых областях знаний это имеет большое практическое значение. В области коррозии, где число данных ограничено, это находит малое применение или вообще не используется. Однако можно привести пример, когда нормальное распределение позволяет быстро обработать результаты измерений и представляет интерес для коррозионистов. Скотт, исследуя агрессивность почв, показал, что логарифмы проводимости имеют нормальное распределение. Он придает большое значение этому факту и считает, что нет нужды прибегать к теории и применять «высшие статистические методы» [7].

**Распределение в области с конечными пределами.** Нет необходимости применять распределение, распространяющееся от  $-\infty$  до  $+\infty$ , если известно, что оно ограничивается определенными пределами с одного или с обоих концов. Некоторые из них математически связаны с нормальным распределением. Как пример можно привести семейство кривых, полученных Карлом Пирсоном, который отмечает, что многие из распределений, встречающиеся в проблемах статистики (включая и нормальные) подчиняются отношению

$$\frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{d\kappa} = \frac{a + \kappa}{b + c\kappa + d\kappa^2},$$

где  $F$  — частота переменной.

В некоторых распределениях при ограниченных значениях частота обращается в ноль, в то время как в других (включая и нормальное) одна или обе границы удаляются в бесконечность. Так как путем согласования связей между  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  создается возможность широкого выбора формы и размеров кривой, представляется возможным найти эмпирическую кривую, которая удовлетворяет данный комплекс измерений скорости коррозии. Если требования сводятся к нахождению уравнения, которое кратко выражает найденные факты, то такое уравнение удовлетворяет поставленной задаче. Распределения были исследованы К. Пирсоном [8], и они приводятся во многих книгах по статистике [9].

Если, однако, требуется, чтобы наше уравнение имело научную основу, то прежде всего следует начинать с наглядных выводов нормального закона, применяемого в элементарных учебниках, и рассмотреть, не могут ли они быть видоизменены для описания вопросов коррозии.

Представим, что толпа пешеходов сгруппировалась в какой-либо точке на дороге, проходящей с востока на запад. Каждый пешеход должен совершить  $N$  прогулок протяженностью  $l$ . Для того чтобы определить направление прогулки (на восток или на запад), каждый пешеход бросает монету (орел — решка). Таким образом, движения пешеходов распределяются в обоих направлениях от данной точки. В маловероятном случае пешеход предпримет  $N/2$  прогулок на запад и  $N/2$  прогулок на восток и возвратится в исходную точку. По мере возрастания  $N$  распределение приближается к нормальному с модой у исходной точки. Если  $N$  будет бесконечным, пешеходы распределятся вдоль дороги от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Для того чтобы увязать эту картину с коррозией, мы должны исключить отрицательную скорость коррозии запрещением движения, например, в западном направлении. В данном случае бросанием монеты будет определяться движение на восток или период покоя в исходной точке. Распространение  $k \rightarrow \infty$  может быть уничтожено уменьшением  $l$ ;  $N$  может быть достаточно большим, чтобы кривая получилась плавной. Максимальное расстояние, которое может быть пройдено, даже если все  $N$  периодов проходят в движении (ни одного периода не расходуется на отдых), остается конечным ( $Nl$ ). Таким образом, мы имеем конечные границы, исключающие отрицательные значения. Имеется  $N$  возможных положений, и распределение определяется тем, что вероятность нахождения в конце периода становится  $(r + 1)^{-m}$  членом бинома  $(p + q)^n$ , где  $p$  и  $q$  соответственно изображают шансы на движение и покой.

Мы можем развить эти рассуждения на случай извлечения шаров из ящика, в котором находятся в любом желаемом соотношении красные и черные шары. В случае коррозии можно изменить соотношения красных шаров к черным с учетом того, что, как например, во многих случаях скорость развития питтинга изменяется от уже имеющейся глубины поражения. Можно приблизиться к реальности, применяя, например, два ящика, один из которых используется после периода покоя, а второй при движении аналогично тому, как потенциал, необходимый для начала (или возобновления) коррозии, отличен от потенциала, который требуется для поддержания процесса коррозии. Нет сомнения, что это положение нужно развить. Такие рассуждения могут касаться распределения, соответствующего экспериментальным измерениям. Разнообразные факторы, которые вводятся произвольно, но с желанием обосновать физическую сущность, являются вполне достаточными для того, чтобы обеспечить все виды формы и размера кривых. Это положение основывается на принятом механизме коррозии.

Исследования в этом направлении могут проводиться лицом, которое сможет увязать законы статистики с электрохимическими законами, имеющимися в коррозии.

Полезные сведения по этому вопросу даны Воксом [10].

Пока будут сделаны исследования такого рода, нормальное распределение (или какое-либо другое экспоненциального вида) может быть пригодно для проблем коррозии как вследствие привычки его применения, так и вследствие практического удобства употребления таблиц и условной шкалы. При использовании распределений, которые простираются от  $-\infty$  до  $+\infty$ , отражающих результаты коррозионных исследований, должно быть сделано некоторое различие между двумя удаленными областями. Отрицательная область совершенно невозможна, по крайней мере, для металла, помещенного в раствор, который предварительно очищен от ионов этого металла. Высоко положительная область, представляющая очень большую скорость процесса, исключается по различным причинам. В любом коррозионном опыте как в случае локализованной коррозии, так и распространенной имеется возможность, что какой-то атом в металле обладает энергией, превышающей среднее значение. Если атомы в пределах небольшой области обладают энергией выше средней, металл с этой поверхности перейдет в раствор с очень большой скоростью. Возможность такого случая, однако, представляется бесконечно малой величиной. Теоретически в таком случае нет предела скорости коррозии, но ввиду огромного количества атомов, имеющих даже в микроскопически малом объеме, согласно принципу Бернулли, на всех участках статистическое распределение атомов по их энергиям практически постоянно на всей поверхности и сколько-нибудь заметного отклонения от средней скорости не должно наблюдаться. Мы пренебрегаем этим на практике так же, как пренебрегаем бесконечно малой вероятностью, что стакан воды, помещенный в холодильник, закипит.

Плохая воспроизводимость, которая наблюдается в случае коррозии, локализованной в одной или двух точках, отсутствующая, когда анодные и катодные участки многочисленны, является следствием того, что имеется ограниченное число участков поверхности, доступной для реакции.

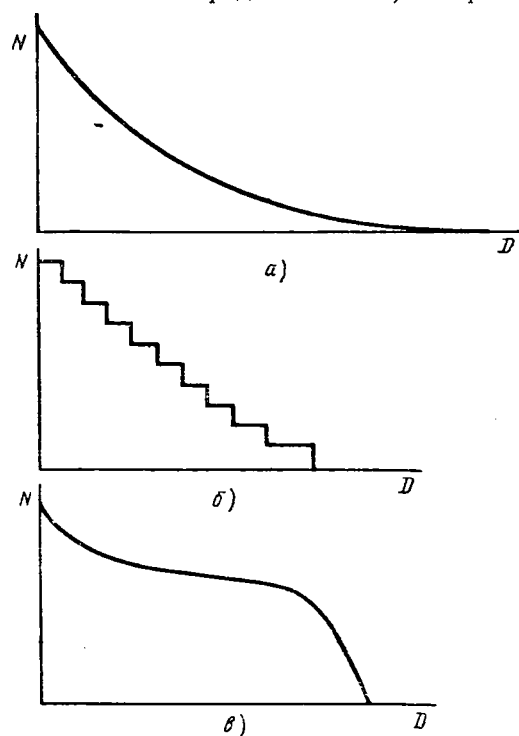
### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ТОЧЕК ПО ГЛУБИНЕ

**Наибольшая глубина коррозионной точки как критерий.** Бывают случаи, когда контроль скорости коррозии считается возможным (иногда без объяснения этого предположения) измерением глубины коррозионных точек. При

питтинговой коррозии часто определяют не только потерю веса образца, но также глубину наиболее глубоких точек. Наблюдая за глубиной точек на параллельных образцах, обычно получают различные, но не противоречивые значения. Многие авторы считают, что определение глубины точек нецелесообразно.

Для того чтобы решить вопрос, является ли на небольшом образце глубина наиболее глубокой коррозионной точки мерой его коррозионной стойкости, необходимо рассмотреть два случая. Предположим, что на большом образце распределение глубины питтингов изображается кривой на фиг. 186, а. Кривая резко асимптотична по отношению к горизонтальной оси. Глубина наиболее глубоких точек на малом образце будет изменяться от одного образца к другому. Для малого образца глубины могут быть представлены ступенчатой кривой, как показано на фиг. 186, б. Так как сочетание большого числа таких кривых должно дать плавную кривую (фиг. 186, а), то следует, что последняя ступень на фиг. 186, б, представляющая наибольшую глубину, может находиться на различных участках поверхности разных малых образцов. В таком случае наибольшая глубина питтинга, измеренная только на одном малом образце, не указывает, какую глубину питтинга можно ожидать на большой поверхности. Однако если известна глубина второй, третьей, четвертой и т. д. наиболее глубоких точек и известна поверхность малых образцов, то на основе полученных данных можно сделать предположения о стойкости металла (см. ниже).

Если, однако кривая распределения (фиг. 186, в) приближается к оси  $D$ , образуя с ней острый угол, определение глубины наиболее глубоких питтингов может оказаться более полезным. В небольшом числе случаев кривая может быть асимптотична вертикальной оси. Если кривая распределения пересекает горизонтальную ось, это показывает, что имеется некоторая глубина питтинга, которая никогда не превышает (в течение определенного времени). В подобных случаях при условии, если «малые» образцы не слишком малы, глубина



Фиг. 186. Распределение глубины питтингов на образце с неограниченной поверхностью (а и в) и на образце ограниченных размеров (б).

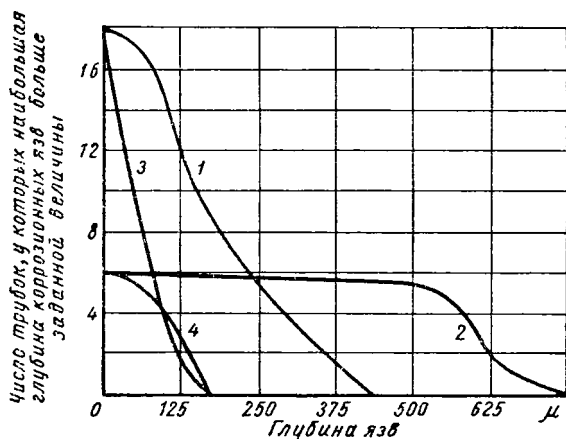


наиболее глубоких точек, измеренная на различных образцах, не будет очень отличаться одна от другой. Любое из полученных значений может служить приблизительной характеристикой наибольшей глубины, которая может ожидаться на значительно большей поверхности. Такая форма кривой не является неправдоподобной. Если доступ кислорода достаточен и катодная реакция может протекать с любой скоростью и кислород легко проникает в достаточном количестве к любым точкам, на которых протекает катодная реакция, то скорость развития питтинга будет определяться исключительно скоростью анодной реакции. Для данного металла должна существовать скорость, которая не может быть превышена и определяется количеством атомов, обладающих необходимой энергией активации, для того чтобы пройти через энергетический барьер в электролит.

В этих (идеализированных) условиях, следует ожидать асимптотичности кривой к вертикальной оси. Делая такое предположение по поводу ограниченной скорости питтинга, мы принимаем что по принципу Бернулли распределение энергий при данных электрических и температурных условиях является установленным. При этом мы пренебрегаем уже упоминавшейся бесконечно малой возможностью отыскать группы атомов, обладающих энергией такой величины, которая значительно превосходит энергию, характеризующую температуру.

На фиг. 186, *a* и *b* дана идеальная форма кривых. Кривые, указывающие распределение глубин коррозионных точек, измеренные на трубках котла в Тэддингтоне (фиг. 187), показывают, что на практике может быть получен довольно острый угол между кривой и горизонтальной осью. Это подтверждает наши предположения, что измерение наиболее глубоких точек коррозии на образце (площадь которого известна) часто имеет практическое значение. Однако сведения будут более ценными, если известны глубины и других точек. Изучение результатов, полученных в Тэддингтоне, небольшая часть которых приведена на фиг. 187, позволяет сделать вывод, что тип кривой, приближающейся к горизонтальной оси под острым углом, чаще получается при изучении процессов в слабо соленой воде, чем в сильно соленой [11]. Эти результаты можно сравнить с кривыми распределения глубин точек коррозии на алюминии в морской воде [12].

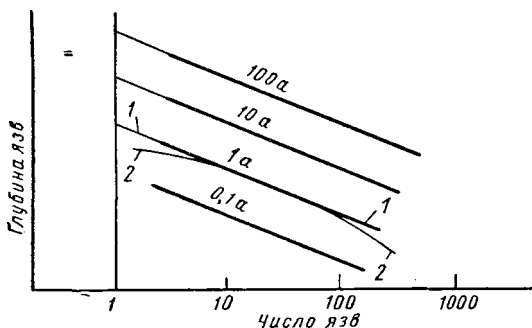
**Прогноз глубины наиболее глубоких точек коррозии.** Уже было отмечено, что точки, образовавшиеся на металле вследствие коррозии, по глубине сильно отличаются друг от друга. Они могут быть измерены в лаборатории на относительно малом образце. Если кривая распределения походит на кривую фиг. 186, *b*, то измерения дают возможность предположить, какова будет наибольшая глубина точки, возникшей на значительно большей поверхности, встречающейся на практике. Даже в тех случаях, когда распределение более подходит к указанному на фиг. 186, *a*, результаты, полученные для небольшой площади методом, описанным ниже, могут быть использованы для приближенной оценки глубины наиболее разрушенных участков, образовавшихся на большой поверхности. Этот метод может быть использован



Фиг. 187. Распределение питтингов на экспериментальном шотландском морском котле в соленой воде:

1 — содержащей 4 мл/л кислорода; 2 — 15 мл/л кислорода; 3 и 4 даны соответственно результаты опытов в растворе с 4 мл/л и 15 мл/л кислорода при контроле рН (Вормвел, Бутлер и Бейнон).

для предварительного подсчета наибольшей глубины точек на трубопроводе длиной в 10 миль, если известна глубина точек на трубопроводе длиной в 1 милю, находящемся в такой же почве. Метод, пригодный для решения этих вопросов, предусматривает распределение точек коррозии по группам. К первой группе относятся наиболее глубокие язвы, к следующим — вторые по глубине и т. д. Элдридж, изучая точечную коррозию на оборудовании нефтяных скважин, нашел, что в определенных пределах зависимость  $\log J$  (где  $J$  — число питтингов) от глубины питтинга ( $h$ ) выражается прямой



Фиг. 188. Идеальные кривые, показывающие прямолинейную связь между глубиной коррозионных язв и логарифмом их числа. Реальные кривые изгибаются книзу (основано на идеях Элдриджа):

1 — идеальная кривая (прямолинейная); 2 — реальная кривая (изогнута книзу).

между ними. Если мы удостоверимся при вычерчивании линии при  $J = 1$ , что каждый отрезок представляет глубину наиболее глубокой точки на площади, представленной кривой линией, то следует, что

$$h_A = h_1 + K \log A,$$

где  $h_1$  — средняя глубина наиболее глубоких точек коррозии на единице площади;  $h_A$  — тоже на площади  $A$ , а  $K$  — константа. Это уравнение соответствует бесконечному распределению и содержит вероятность, что значения  $h$  любого требуемого порядка могут быть получены увеличением  $A$  до требуемых размеров, которые нельзя предвидеть, рассматривая кинетику процесса. Ошибка, однако, возможна в правой стороне уравнения и действительное значение  $h_A$  может быть меньше, чем то, которое показано. Отрезки при  $J = 1$ , вероятно, являются наиболее правильной оценкой наибольшей глубины точек коррозии.

Подтверждения этого предположения имеются в ранних измерениях Юинга, выполненных на трубопроводах для Бюро стандартов США и проведенных много ранее, чем была опубликована статья Элдриджа. Метод Юинга отличался от метода Элдриджа в следующем. Вместо измерения глубин точек коррозии разного порядка на определенной площади, Юинг определял среднюю глубину на большом количестве образцов одинаковой площади. Затем эти измерения были произведены для образцов с другой площадью. Он нашел, что  $h_A$  действительно является прямолинейной функцией  $\log A$  и подтверждает выводы Элдриджа для трубопроводов.

Скотт также собрал большое количество данных и выразил свои результаты различными уравнениями. Однако Элдридж показал, что некоторые выводы Скотта лучше выражаются уравнением Юинга, чем его собственными. Изучая точечную коррозию на небольших площадях с целью определения наибольшей глубины питтинга на большой площади, приходится экстраполировать, что связано с некоторым риском. Однако, как отмечается

выше, ошибка может быть в ожидаемом направлении. Хотя кривые Элдриджа на значительных участках близки к прямым, но они имеют тенденцию изгибаться книзу. Если такой изгиб будет иметь место для кривых, относящихся к большим площадям, действительная глубина, соответствующая  $J = 1$ , будет меньше, чем вычисленная. Тенденция к изгибу кривой вниз указывает на то, что имеется некоторая предельная глубина коррозионных точек, которая (в данное время) не может быть превышена. Это ограничение определяется электрохимическими процессами. Если кривые для больших площадей, связывающие  $h$  и  $\log J$ , будут прямыми, то это указывает, что нет такого достаточно большого значения  $h$ , которое не может быть обнаружено при изучении достаточно большой площади. Такой вывод не реален и тенденция к изогнутости кривых вниз может рассматриваться как указание на то, что можно ожидать и что мы имеем основание принимать в расчет.

Элдридж рассматривает свой метод как приближение к методу экстремальных значений Гумбела, который в недавнее время широко применялся в проблемах статистики в отношении наводнения, засухи, снегопадов, ветров (в авиации), статистике рождаемости и смертности и сопротивлении материалов. Так как, однако (как рассматривается ниже), физическая интерпретация может быть выражена логарифмическим уравнением Элдриджа, целесообразнее рассмотреть его подробнее. Работы Гумбела представляют большой интерес и могут оказаться полезными [6].

Можно рекомендовать изучить работу Элдриджа [13], ознакомиться с данными статистической обработки измерения глубины коррозионных точек на трубах [14], [15] и с классическими статьями о методе «экстремальных величин» [16]. Основной доклад Гумбела может быть найден в трудах Бюро стандартов США [17]<sup>1</sup>. Имеются работы по применению этих методов к вопросам усталости [18].

Несмотря на важные доводы в пользу логарифмической зависимости, рассмотренной выше, эту зависимость следует признать мало удовлетворительной, поскольку она является чисто эмпирической. Вследствие отсутствия научного обоснования невозможно предсказать, при каких условиях, отличающихся от рассмотренных, эта зависимость применима. Предлагается следующее возможное применение логарифмической зависимости.

Если  $N$  — число (на единицу площади) точек коррозии, проникших на глубину  $h$ ,  $(N - dN)$  — число точек, имеющих глубину  $(h + dh)$ , а вероятность для отдельных точек достигнуть глубины в пределах  $dh$  независима от  $N$  и  $h$ , то можно обозначить эту вероятность  $p dh$ , где  $p$  — константа, тогда

$$-\frac{dN}{N} = p dh \quad \text{или} \quad h = -\frac{1}{p} \log N.$$

Таким образом, ясно, почему получается прямая, если логарифм количества коррозионных точек, достигших различной глубины, откладывать относительно их глубины.

Предположение, что развитие коррозионных точек, задержавшихся в пределах  $dh$  независимо от  $N$  и  $h$ , на первый взгляд, может показаться противоречащим электрохимическому механизму. Скорость углубления коррозионной точки зависит от ее положения по отношению к соседним точкам. При катодном контроле доступ кислорода к различным точкам будет различен и точки, расположенные близко друг к другу, будут развиваться значительно

<sup>1</sup> Читатель должен создать свое собственное мнение, но нужно предупредить, что: 1) хотя наблюдения, приведенные в начале основного доклада Гумбела широко обобщены, многие разделы в конце представляют положения, где распределение является экспоненциальным и простирается до бесконечности; 2) экспериментальные доказательства предела усталости в наше время не вполне подходят к логарифмически нормальному распределению. Однако это распределение отражает факты и его лучше рассматривать, как наиболее удобное выражение опытных связей. Рассмотрение физических основ этого явления не дает удовлетворительных результатов.

медленнее, чем точки, удаленные от такой группировки. Это результат обоюдной защиты. Можно ожидать, что с уменьшением  $N$  (с течением времени) будет снижаться и  $p$ . Однако после длительного испытания, при котором были проведены такие наблюдения, различие в глубинах коррозионных точек, по всей вероятности, вызвано тем, что для некоторых из них развитие задерживается достижением такой области, в которой выход катионов металла из решетки требует большей энергии активации, чем образование пленки.

Как указывалось в главе VII, всегда существует конкуренция между двумя взаимно исключающими анодными процессами. Если структура металлической фазы нарушена, катионы могут покидать решетку легче, чем когда структура сохранена. Если при растворении будет достигнута область хорошей структуры, может начаться образование пленки. Таким образом, рассматривая положение после длительного процесса, можно допустить, что  $p$  не зависит от  $N$  и  $h$ , а определяется характером металлической фазы в данном участке — это подтверждает объяснения, данные выше. Время покажет, справедливы ли эти предположения.

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОЖИДАНИЕ

**Вопрос об аддитивности при рассмотрении вероятности.** Простой аддитивности вероятностей в основном нет, что может быть доказано несложными рассуждениями. Если мы вынимаем один шар из ящика, в котором находится один красный и два черных шара, шанс на вынимание красного шара равен  $1/3$ . Если мы продлеваем это дважды (шар перед второй попыткой кладется обратно) шанс на вынимание красного шара, конечно, не будет равен  $2/3$ . Если допустить, что сложение вероятностей является законным, тогда трехкратное вынимание шаров дало бы  $3/3$  (т. е. полную уверенность в вытаскивании красного шара), а четыре — дали бы  $4/3$  (что бессмысленно).

Рациональные действия для получения вероятности вынуть красный шар при большом количестве попыток заключаются в следующем. При первой попытке имеется  $1/3$  шанса получить красный и  $2/3$  — не получить его. Во второй попытке эти  $2/3$  шанса могут разбиться на  $1/3 \times 2/3$  шанса получения красного и  $2/3 \times 2/3$  — на шанс неудачи. Мы теперь имеем право добавить  $1/3 \times 2/3$  (или  $2/9$ ) шанса на удачу (получение красного шара) во второй попытке к  $1/3$  шанса удачи в первой попытке. Общий шанс получения красного шара будет равен  $1/3 + 2/9 = 5/9$ . Шанс неудачи в двух попытках будет, очевидно,  $4/9$ . Если предпринять третью попытку, то мы будем иметь  $1/3 \times 5/9$  шанса получения красного шара после двух неудач и  $2/3 \times 4/9$  шанса после третьей неудачи. Общий шанс получения красного шара в трех попытках  $5/9 + 4/27 = 19/27$ . Ясно, что шанс не получить ни одного красного шара в  $n$  попытках равен  $(2/3)^n$ , а шанс получить, по крайней мере, один красный шар задается выражением  $1 - (2/3)^n$  или рядом  $1/3, 5/9, 19/27, 65/81, 211/243 \dots$ , приближающимся асимптотически к единице по мере возрастания  $n$  и никогда не достигающим ее.

Аддитивность ожидаемого числа. Было бы удобно найти понятие, удовлетворяющее требованию простой аддитивности. Такому требованию удовлетворяет понятие об ожидаемом числе (обычно называемое математическим ожиданием). При проведении большого количества «опытов», каждый из которых состоит в однократном вынимании шара из ящика, число вынутых красных шаров будет составлять около  $1/3$  от числа проведенных «опытов» (оно будет приближаться к  $1/3$  по мере увеличения числа опытов). Если каждый опыт состоит в двухкратном вынимании шаров, то число вынутых красных шаров будет приближаться к  $2/3$ , при четырехкратном — к  $4/3$ . Мы называем это ожидаемым числом или математическим ожиданием. Следует отметить, что математическое ожидание, являясь строго аддитивным, может превышать единицу и не представляет собой обязательно целое число. Понятие о математическом ожидании имеет применение в большом количе-

стве самых разнообразных вопросов в коррозии и формировании пленок. По этому вопросу можно привести несколько примеров.

**Распределение Пуассона.** Представим, что имеется большой лист металла с нежелательными включениями, расположенными беспорядочно. Предположим, что на этот лист нанесена сетка со стороной квадрата, равной 1 см, и в среднем на каждый квадратный сантиметр приходится по одному включению. «Ожидаемое число» включений в любой клеточке (среднее из очень большого количества) будет 1,00. Однако не в каждой клеточке будет по одному включению. В некоторых вообще не окажется включений, а в некоторых будет 2 включения или 3, редко 4, и еще реже 5 или более. Требуется установить возможность нахождения 0, 1, 2, 3, и т. д. включений в клеточке, в случае когда ожидаемое число 1,00 или какое-либо другое значение.

Распределение Пуассона, обеспечивающее получение нужных сведений, не является эмпирическим, как некоторые другие распределения, упомянутые выше. Это распределение может быть выведено на основании теоретических рассуждений; существует несколько доказательств. Наиболее обычным доказательством является рассмотрение распределения Пуассона как особого случая биномиального распределения, где  $q$  близко к единице,  $p$  очень мало, а  $mt$  очень велико, так что  $pt$  (математическое ожидание числа «успехов») является конечной величиной. Другое доказательство приводится Фреем [19]. Оба доказательства приводят к заключению, что возможность получения точно  $n$  «успехов» в опытах, где ожидаемое число успеха  $E$  выражается

формулой  $p_n = \frac{e^{-E} E^n}{n!}$ . Это будет справедливо только тогда, когда все случаи будут действительно независимыми и успех, достигнутый в одном случае, не влияет на успех, достигнутый в другом. В рассмотренном случае с включениями не должна происходить их группировка, в случае с питтингом не должно быть «взаимной защиты». К сожалению, в случае коррозионных точек такая взаимная защита обычно возникает и усложняет дело. Как отмечалось выше, у металлической пластинки, частично погруженной в раствор соли, сильная коррозия обрезанных краев иногда полностью защищает примыкающую зону. Точно также на пластинке с точечной коррозией наличие в одном месте сильно развитой точки создает условия, неблагоприятные для развития точек в непосредственной близости от нее. Это происходит по нескольким причинам. Считается, что на алюминии коррозия контролируется катодной реакцией, протекающей на поверхности, лежащей за пределами коррозионных точек, и имеется только ограниченное количество участков, пригодных для катодного восстановления кислорода. В таком случае две коррозионные точки, расположенные в непосредственной близости одна от другой, будут «соревноваться» за достаточный доступ кислорода. Возможность развития автокаталитического механизма для продолжения коррозии будет меньше, чем в случае изолированной точки. Однако имеется еще более существенная причина. Высокая анодная плотность тока у сильно развитой коррозионной точки смещает потенциал в таком направлении, что электродвижущая сила уменьшается и распределение потенциала изменится таким образом, что создаются менее благоприятные условия для коррозии окружающих точек. Если коррозия в первой точке уже началась на поверхности, окружающей эту точку, коррозия может вообще не начаться. Для начала разрушения необходим более отрицательный потенциал, чем для поддержания этого процесса<sup>1</sup>. Неудивительно, что

<sup>1</sup> Это лучше всего показано в работе Бреннерта на нержавеющей стали и олове. При постепенном повышении э. д. с. потенциал анода из нержавеющей стали постепенно становился положительнее до тех пор, пока внезапно пленка не разрушилась, ток сильно возрастал и потенциал падал до весьма низкого значения. То же происходит с оловянным анодом — необходимо приложить дополнительный потенциал перед тем, как пленка разрушится и начнется коррозия [21].

распределение коррозионных точек, наблюдаемое на алюминии, отличается от распределения, вычисленного по формуле Пуассона, что было показано Мирсом и Брауном [20].

**Вероятность возникновения процесса коррозии.** Для некоторых целей желательно знать вероятность возникновения  $p_1$ , определяющую положение, что вероятность на бесконечно малом элементе площади  $dA$  есть  $p_1 dA$ . На бесконечно малом элементе площади шанс получения двух точек коррозии становится бесконечно малой величиной второго порядка, которой можно пренебречь. Если бы не было взаимной защиты, ожидаемое число точек коррозии на конечной площади  $A$  было бы  $p_1 A$ . Применяя распределение Пуассона, можно было бы предсказать шанс получения другого числа, большего или меньшего, чем  $p_1 A$ . При этом необходимо учитывать, что как материал, так и среда должны быть однородными. В основном взаимная защита приводит к неточности предсказания, но  $p_1 A$  указывает количество точек, на которых разрушение могло бы развиться при идеальных условиях, в которых взаимная защита исключается; например, если слой раствора, в котором протекает коррозия, очень тонок.

Такие условия изучались Чильтоном, применившим метод Виттона. Чильтон покрывал полированную поверхность сварочного железа тонким слоем 0,001  $n$  серной кислоты, разбавленной пятикратным объемом спирта. Спирт быстро испарялся, оставив пленку кислоты такую тонкую, что появились цвета побежалости и взаимная защита была исключена. Результаты опытов показали, что на сварочном железе вероятность возникновения коррозии в зоне  $Q$  на много больше, чем в зоне  $R^1$ . На стали, взятой для сравнения; вероятность возникновения имела промежуточное значение. При некоторых обстоятельствах подобный метод может быть применен для получения вероятности возникновения, выраженной в конкретных величинах [22].

**Метод капли.** Коррозия под тонким слоем влаги является особым случаем, а при погружении в жидкость определение вероятности возникновения должно проводиться не прямым подсчетом точек, в которых начинается коррозия, а косвенным путем. Хотя взаимная защита может лишить формулу Пуассона законной силы в случае, когда  $n > 0$ , она не может влиять на нее при  $n = 0$ . Так как факториалом нуля является единица, то выражение  $e^{-E} E^n / n!$ , примет вид  $e^{-E}$ , т. е.  $e^{-p_1 A}$ .

Таким образом, измерением малых разрозненных площадей, на которых не развивается коррозия, можно прийти к точной оценке  $p_1$  и предсказать возможность начала коррозии на площади, большей по размеру. Удобно изучать этот вопрос на небольших площадях, полученных на поверхности металла расчерчиванием его на квадраты. Под слоем жидкости получаются капли, которые полностью разобщены друг от друга. Малая капля может рассматриваться как отдельный опыт<sup>2</sup>. Метод нанесения капель в квадратах описан Мирсом. На поверхности металла 5%-ным раствором парафина в четыреххлористом углероде прочерчивается два ряда равноудаленных линий, пересекающихся под прямым углом. После испарения растворителя поверхность может быть смочена любой жидкостью. Образец следует наклонить, для того чтобы жидкость стекла с полосок воска, но осталась бы в виде капель на поверхности металла. Смачивание и последующее наблюдение за каплями следует вести в закрытом стеклянном сосуде, для того чтобы иметь возможность наблюдать за влиянием на вероятность возникновения коррозии состава газа, окружающего капли. Позднее Чильтон в исследованиях, упоминавшихся

<sup>1</sup> О значении терминов зона  $Q$  и зона  $R$  см. стр. 469.

<sup>2</sup> То обстоятельство, что между каплями имеется связь через металл, не нарушает правильности метода, так как при условии, что между каплями нет связи через воду, анодный и катодный токи в каждой капле должны уравновешивать друг друга; «перетекания» электронов из одной капли в другую не происходит.

выше, усовершенствовал этот метод, применяя для нанесения сетки восковых линий резиновый штамп [23].

Метод использовался Мирсом для того чтобы измерить вероятность коррозии под каплями стандартного размера, т. е. определить ту часть капель, под которыми происходит ржавление железа (или другого металла), а также для того, чтобы определить влияние следующих условий:

- 1) состава газовой фазы, когда металл и жидкость постоянны;
- 2) природы или концентрации раствора, когда металл и газовая фаза постоянны;
- 3) загрязнений в металле, когда постоянны газовая фаза и жидкость.

Работа Мирса со смесью кислорода с азотом упоминалась на стр. 138. По мере увеличения содержания кислорода в смеси газов вероятность возникновения уменьшалась, а скорость (достигнутая в тех каплях, где коррозия уже началась) увеличивалась. Он также исследовал влияние двуокиси серы и углекислоты. В присутствии двуокиси серы как вероятность возникновения, так и скорость коррозии для стали в чистой воде увеличивались. Углекислота увеличивает скорость коррозии без ощутимого изменения вероятности ее возникновения. В табл. 34а приведены результаты проделанных опытов.

Таблица 34а

Вероятность возникновения и скорость коррозии (условная) стали под каплями (3×3 мм) чистой воды при 25° С (Р. Б. Мирс и Ю. Р. Эванс)

Атмосфера	Вероятность возникновения (процент, капель, вызывающих коррозию)	Скорость (условная) в мг на каплю за 22 часа
80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub>	5	0,06
79% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> , 1% CO <sub>2</sub>	6	0,12
79% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> , 1% SO <sub>2</sub>	100	1,56

Были проведены опыты возникновения коррозии на царапинах. В этом случае образец делился восковыми линиями на участки 5 × 16 мм. В центре каждого участка граммофонной иглой под нагрузкой 400 г наносилась царапина длиной 2 мм. Поверхность между восковыми линиями покрывалась раствором соли, которая обладала ингибирующими свойствами при высокой концентрации и агрессивными при малой. Выбранная концентрация являлась граничной между концентрациями, вызывающими коррозию и пассивность. Время выдержки на воздухе между нанесением царапин и покрытием поверхности раствором значительно влияло на вероятность. В одной серии опытов, проведенных в чистом кислороде с 0,07 М раствором бикарбоната натрия, на 84 % царапин в течение 0,25 мин. появилась ржавчина. Появление ржавчины уменьшалось до 27 % царапин, когда образцы были предварительно выдержаны на воздухе в течение 1024 мин; образовавшаяся невидимая пленка обладала хорошими защитными свойствами.

Другой ряд опытов дает представление о влиянии взаимной защиты. В данном случае на каждой площадке наносились две царапины, одна за 2 часа и вторая примерно за 1/2 мин. до нанесения раствора (0,14 М бикарбоната натрия). На «новой» царапине почти во всех случаях появлялась коррозия, и она понижала вероятность коррозии в «старой» царапине, особенно, когда они были близко расположены одна к другой. Результаты опытов приведены в табл. 34б.

Таблица 34б

Взаимная защита соседними царапинами (Р. Б. Мирс и Ю. Р. Эванс)

Расстояние между царапинами в мм	Вероятность коррозии в старой царапине в %	Вероятность коррозии в новой царапине в %
Без второй царапины	69	—
4	44	94
2	33	95
1	19	96

Мирсом установлено, что состояние поверхности металла, так же как незначительные примеси, сильно влияют на вероятность возникновения коррозии. Сера увеличивает вероятность, а медь в некоторых условиях ее уменьшает, возможно, вследствие связывания сероводорода, который в противном случае перешел бы в раствор (стр. 139). Результаты исследования влияния незначительных примесей в металлической фазе описаны Мирсом [24].

Методы исследования в каплях фиксированного размера, как например это делал Мирс в квадратах, могут оказаться правильными (при условии, что изменения, происходящие в растворе, не влияют заметно на форму капли). Этот метод применялся в некоторых лабораториях для сравнения действия капель разного размера (металл, раствор и газовая фаза были постоянными). При применении данного метода для таких исследований нужно иметь в виду, что маленькие капли отличаются от больших по форме. Поэтому, когда маленькая капля заменяется большой, изменяются и другие факторы, особенно скорость пополнения кислородом. Каждая капля в центре толще, чем у краев, и у маленьких капель поверхность, покрытая тонким слоем жидкости, относительно больше, чем у больших капель.

Если желательно исследовать влияние изменения величины площади, следует применять другие методы. Возможно определить  $p_1$  для целиком погруженного образца, поверхность которого за исключением небольшой площади  $A$ , полностью изолирована. Определив долю поверхности, на которой развивается коррозия ( $P_A$ ), можно подсчитать величину  $p_1$  из уравнения  $P_A = 1 - e^{-p_1 A}$  и затем использовать его для подсчета вероятности  $P_A$  для другого значения  $A$ . Подобный метод, однако, еще не был применен на практике<sup>1</sup>.

Можно задать вопрос, при каких условиях имеет значение вероятность возникновения коррозии, а в каких условиях скорость ее развития. В практических случаях, когда коррозия, несомненно, может где-то начаться, скорость коррозии является величиной, которая интересует нас больше всего. В тех же случаях, когда можно предотвратить коррозию в целом благодаря применению ингибиторов, заслуживает внимания вероятность возникновения коррозии. Работы Мирса охватывают как растворы, содержащие ингибитор, так и растворы с агрессивными солями. Не следует, однако, забывать, что добавление ингибитора в количестве, недостаточном для предотвращения коррозии, часто может интенсифицировать разрушение (стр. 145). Для металлов, находящихся в период перемежающихся дождей во влажной атмосфере, когда на поверхности образуется тонкая пленка воды невысокой электропроводности, на срок их службы влияет как вероятность возникновения, так и скорость коррозии. Если металл окрашен, но в покрытии имеются небольшие щели, вероятность возникновения коррозии в таких изделиях существенно, чем скорость, с которой она будет развиваться.

**Вторичное образование пленок.** Понятие математического ожидания оказывается полезным при рассмотрении некоторых математических проблем, разрешение которых другим путем затрудняется. Например, законы регулирующие распространение пленок, образовавшихся в отдельных точках поверхности и расширяющихся до слияния, уже рассматривались в главе XX. Однако доказательство, предложенное в этой главе, очень длинно, в то время как метод, основанный на рассмотрении математического ожидания дает возможность получить результат значительно быстрее, чем любой

<sup>1</sup> Влияние размера было исследовано недавно Хайнсом в связи с методом Ханкок — Майна определения концентрации ингибитора, необходимой для предотвращения коррозии. Это связано с определением концентрации, при которой потенциал стального образца при небольшой плотности анодного тока возрастает со временем до положительного значения вместо того, чтобы падать. Хайнс нашел, что чем больше площадь (свыше  $15 \times 15$  см), тем больше требуется ингибитора. Однако защита будет мала и вообще прекратится при употреблении ингибитора в количестве, даже незначительно превышающем то, которое было определено [25].



обычный математический метод. Аналогичная проблема, относящаяся к росту трехмерных зерен в массе металла, также может быть быстро решена статистическим методом. Для данного случая Джонсоном и Меллем, применившим обычный математический метод, было получено такое же конечное выражение, но доказательства были настолько длинными, что в статью они могли включить лишь выводы. Полный вывод [26] и статистический метод см. в литературе [27].

Разберем двухмерную задачу. Нужно установить порядок, в котором непокрытая часть площади  $a$  уменьшается со временем  $t$ , когда пленка распространяется от начальной точки концентрически<sup>1</sup> развиваясь с радиальной скоростью  $v$ . Связь между  $a$  и  $t$  зависит от того, будет ли образование свежих зародышей на еще непокрытой части поверхности происходить с постоянной скоростью  $\Omega$  (лучшим отражением данной ситуации является предположение о том, что вероятность появления зародыша за отрезок времени  $dt$  на элементарной площади  $\delta A$  есть  $(\Omega \delta A dt)$ , или к моменту наблюдения все зародыши уже имеются и больше их не появляется. Здесь мы должны говорить о плотности расположения зародышей  $\omega$ ; в этом случае считаем, что вероятность расположения зародыша на участке поверхности  $\delta A$  есть  $\omega \delta A$ ).

Первый случай менее прост чем второй. Всегда, когда появляются зародыши, начинают развиваться круги, как на поверхности озера от упавшей дождевой капли. Рассмотрим данную точку  $Q$ . Ожидаемое число кругов  $E$ , которые смогут образоваться вокруг точки  $Q$  за время  $t$  (среднее, полученное из бесконечного количества отсчетов), может быть определено путем подсчета приращения  $dE$ , приходящегося на кольцо шириной  $dr$ , расположенного на расстоянии  $r$  от точки  $Q$ , и интегрированием по всем значениям  $r$  от нуля до  $vt$ . Круги, которые расходятся от точек, находящихся на расстояниях, превышающих  $vt$ , не могут достигнуть  $Q$  за время  $t$ . Интегрирование законно, так как математическое ожидание обладает свойством аддитивности, о чем говорилось выше.

Площадь кольца, о котором шла речь, равна  $2\pi r dr$ . В течение времени, равного  $t - r/v$ , от любой точки в пределах кольца могут образовываться круги, способные достигнуть  $Q$  за время  $t$ , меньше  $t$ , так что

$$dE = \Omega \left( t - \frac{r}{v} \right) 2\pi r dr$$

или

$$E = 2\pi\Omega \int_0^{vt} (tr - r^2/v) dr = \pi\Omega v^2 t^3/3.$$

Шанс, что  $Q$  избегнет какого-нибудь из распространяющихся кругов, начавшего развиваться после  $t = 0$ , определяется выражением

$$p = e^{-E} = e^{-\pi\Omega v^2 t^3/3}.$$

В действительности, если часть поверхности покрылась пленкой, образование других зародышей на этой площади происходить не будет и только один из распространяющихся кругов пройдет через  $Q$ . В случае с дождевыми каплями, падающими на поверхность озера, новые (малые) круги могут начинаться внутри старых (больших) кругов, поэтому оба эти случая не вполне одинаковы. Однако при подсчете шанса, что  $Q$  избегнет в пределах времени  $t$  пересечения каким-либо из распространяющихся кругов, то обстоятельство, что новые (малые) круги никогда не могут возникнуть на участке поверхности, покрытой пленкой, не может привести к ошибке. Малый (поздний) круг никогда не сможет достичь  $Q$  раньше, чем большой (ранний) круг,

<sup>1</sup> Если скорость роста меняется в зависимости от направления так, что пленка не имеет формы круга, случай становится более сложным и здесь не рассматривается.

в пределах которого образовался малый, пройдет через  $Q$ . Таким образом, часть поверхности, остающаяся свободной от пленки за время  $t$ , будет

$$\alpha = e^{-E} = e^{-\pi\Omega v^2 \frac{t^3}{3}},$$

что при малых значениях  $t$  приближается

$$\alpha = 1 - \pi\Omega v^2 \frac{t^3}{3}.$$

Это, в свою очередь, указывает на то, что кривая S-образного вида становится круче при уменьшении  $t$  и менее крутой при асимптотическом приближении  $\alpha$  к нулю.

Второй случай, когда зародыши появляются при  $t = 0$ , но не позднее, проще. Приращение  $dE$ , приходящееся на кольцо радиуса  $r$  и шириной  $dr$  очевидно равно  $2\pi r d\omega$ , так что

$$E = 2\pi\omega \int_0^{vt} r dr = \pi\omega v^2 t^2 \text{ или } \alpha = e^{-E} = e^{-\pi\omega v^2 t^2}$$

Кривая также имеет S-образный вид. Формула может быть применена не только к росту окисных пленок на металле, но также и кристаллизации тонких слоев расплавленного металла. В этих случаях интересно рассмотреть, каков средний размер образующихся зерен, где встречаются участки, кристаллизующиеся из различных центров. Если центры образуются только при  $t = 0$ , а впоследствии не появляются, это будет  $\frac{1}{\omega}$ . Если же центры кристаллизации продолжают появляться, то общее количество зерен, образовавшихся в процессе затвердевания, будет

$$\int_0^{\infty} d\Omega dt = \Omega \int_0^{\infty} e^{-\pi\Omega v^2 \frac{t^3}{3}} dt.$$

Обозначив  $t^3$  через  $x$  и  $\pi v^2 \frac{\Omega}{3}$  через  $A$ , получим

$$\frac{\Omega}{3} \int_0^{\infty} x^{-\frac{2}{3}} e^{-Ax} dx = \frac{\Omega}{3} \frac{\Gamma(1/3)}{A^{1/3}}.$$

Средняя площадь зерна эквивалентна

$$\frac{3 A^{1/3}}{\Omega \Gamma(1/3)} = \frac{A^{1/3}}{0,893 \Omega} = \frac{(\pi v^2 \frac{\Omega}{3})^{1/3}}{0,893 \Omega} = 1,137 \left( \frac{v^2}{\Omega} \right)^{2/3}.$$

Это выражение представляет интерес при определении размера блестящих участков, образовавшихся в металлическом покрытии, полученном погружением в расплавленный металл. Однако этот метод применим, если скорость роста кристаллов от центра кристаллизации постоянна во времени и не изменяется от других факторов, например скорости отвода тепла. Такой же гамма-функциональный метод может быть использован для решения аналогичной проблемы определения размеров трехмерных зерен в литом металле. Этот метод применим, если  $v$  постоянна, что при обычных условиях литья бывает редко. Средний объем зерен  $1,117 \left( \frac{v}{\Omega'} \right)^{3/4}$ , где  $\Omega'$  определяется тем, что шанс появления центров кристаллизации в пределах времени  $dt$  в объеме  $\delta V$  есть  $\Omega' \delta V dt$ . Детали этого вопроса и аналогичные проблемы рассмотрены в специальной статье [27].

**Критерии значимости.** Одним из наиболее важных значений применения статистики в коррозионных исследованиях является возможность решить: рассматривать ли экспериментальные данные, указывающие, что коррозия возрастает или приостанавливается, соответствующими действительности или же полученные результаты случайны.

Это можно показать на простом примере, который легко решается, но в практике встречается редко. Предположим, что имеется много экспериментальных данных, на основании которых можно судить о коррозии в определенных условиях. Предположим также, что «жизнь» образцов (время до перфорации или в случае напряженных образцов время до разрушения) может быть распределена в пределах области, охваченной опытом, в соответствии с нормальным законом. Предположим также, что средняя жизнь и стандартные отклонения известны с достаточной точностью. Если провести один опыт, добавив какое-либо вещество в коррозионную жидкость, и установить, что жизнь образца немного больше, чем отмечено ранее, то можно ли считать доказанным, что вещество, добавленное в жидкость, действительно является ингибитором или полученные результаты случайны? Последнее предположение само по себе не является неправильным, так как нормальное распределение предусматривает, что имеется возможность, в редких случаях, встретить более длинную жизнь по сравнению с той, которая обычно встречается. Поэтому может оказаться, что добавленное вещество не обуславливает необычно долгую жизнь образца. Однако если распределение может рассматриваться как нормальное, легко найти по таблицам (или кривым, например фиг. 184) вероятность того, что среднеквадратичное отклонение будет больше или равно полученному значению (при известной средней жизни). Если эта вероятность невелика правильнее альтернативное объяснение, т. е. допущение, что чрезвычайно длинная жизнь возможно обусловлена добавлением вещества, хотя это и нельзя считать доказанным.

Такой случай возникает на практике редко. Экспериментатор произведет ряд опытов с добавлением вещества, а также и без добавки, что сделает решение более легким. Однако, даже в лучшем случае, обычно количество опытов, которое может быть выполнено с добавлением и без добавок значительно меньше, чем это желательно, так как каждый опыт требует много времени. Экспериментатор может сомневаться в правильности кривой распределения и даже в том, правильно ли значение среднего квадратичного отклонения. Уже отмечалось, что когда число опытов ( $N$ ) ограничено, лучшей оценкой среднего квадратичного отклонения будет не  $\sqrt{\sum x^2/N}$ , а  $\sqrt{\sum \frac{x^2}{(N-1)}}$  и что

это выражение<sup>1</sup> часто дает достаточно точное представление о  $\sigma$ . Более серьезно то, что в случаях, когда  $N$  мало, неправильно применять таблицы нормального распределения при вычислении вероятности данного отклонения, возникающего случайно. Трудности, однако, значительно уменьшаются, если будет применена статистика, известная как  $t$ -распределение, которая исследована Госсетом. Различные применения  $t$ -функций рассматривались Фишером. Распределение  $t$ -функций показаны в статьях и таблицах [28].

Эти таблицы помещены во многих руководствах по статистике.

Форма  $t$ -функции изменяется применительно к проблеме, рассматриваемой при помощи статистики. При коррозионных исследованиях для решения часто встречающегося вопроса — должна ли привлекаться многозначность к любому частному значению ( $\Delta$ ), полученному как разница между средними

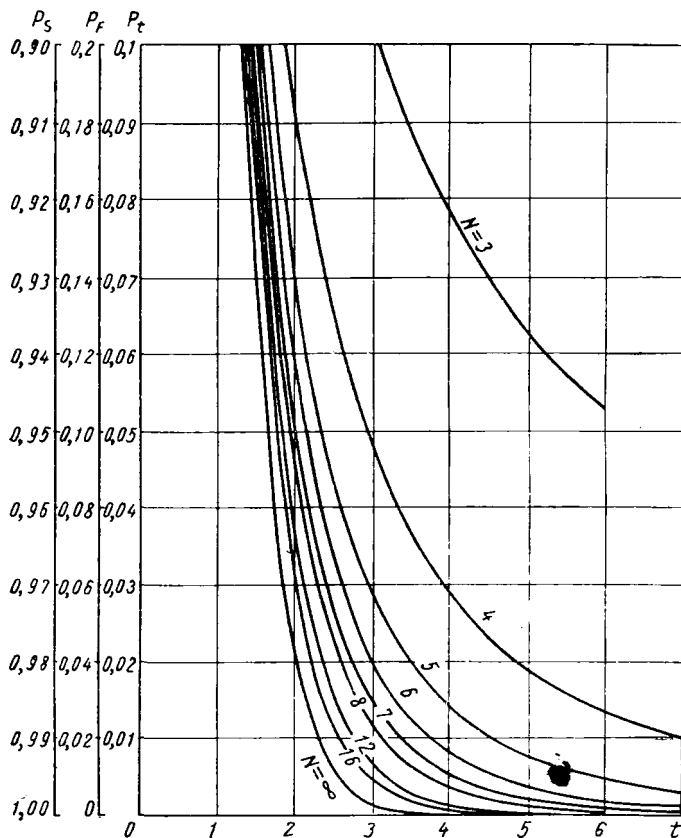
<sup>1</sup> Причина замены ( $N$ ) на  $(N - 1)$  заключается в том, что, несмотря на то, что было проведено  $N$  отдельных опытов, имеется только  $(N - 1)$  независимых значений  $x$ . Если получено  $(N - 1)$  экспериментальных значений вместе со средним для всех серий, то этим определяется и остающееся значение  $x$ , так как может быть только одно значение, согласующееся с уже полученными данными.

значениями двух серий опытов (проведенных с «добавками» или без «добавок»), подходящим выражением будет

$$t = \Delta \sqrt{\frac{N_1 N_2 (N_1 + N_2 - 2)}{(\sum x_1^2 + \sum x_2^2) (N_1 + N_2)}},$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — число опытов в каждой серии.

Кривые на фиг. 189, полученные Торнхиллом по цифрам, опубликованным в последней статье Госсета (Италия), показывают шанс превыше-



Фиг. 189. Вероятность превышения разных значений  $t$  при действительном значении, равном нулю (Торнхилл по данным Госсета).

ния любого данного значения  $t$  после любого известного количества экспериментов  $N = N_1 + N_2$ . Необходимо иметь в виду, что если вероятность получения наблюдаемого значения меньше 0,05, предположение, что разница между двумя сериями возникает случайно, может быть отвергнута и нужно считать, что действует какой-то фактор, оказывающий влияние на процесс. Некоторые специалисты, по крайней мере для ряда целей, требуют низких пределов, например 0,01. Везербурн утверждает: «Если  $P$  меньше чем 0,05, нужно рассматривать величину  $t$  как значимую, если  $P$  меньше 0,01, то эта величина является высоко значимой». В таком случае опыты не могут рассматриваться как полностью объективные, но если установленный предел был принят до того, как были проведены вычисления, то сомнения должны быть сняты. Кривые показывают, что если общее число опытов

около 8, то экспериментальная разница между двумя сериями может рассматриваться как значимая, если  $t$  превышает 2, и высоко значимая, если  $t$  превышает 3. Для большего количества опытов малая величина  $t$  может рассматриваться как доказательство значимости.

**Влияние качественного фактора.** Пример применения  $t$ -критерия опытов имеется в исследованиях Стюарта о влиянии цинкового протектора на предел коррозионной усталости стальных полос. Прежде чем началось исследование, было предположено, что цинковый протектор может иногда увеличить опасность разрушения от коррозионной усталости вследствие выделения водорода. Цифры, полученные в результате испытаний образцов, приведенных в контакт с цинком и без него, показывают, что происходит повышение стойкости. Результаты изменяются с изменением состава раствора. При просмотре цифр, однако, возникает сомнение, является ли улучшение закономерным или же оно возникло случайно. Например пределы усталости, полученные в дождевой воде, выраженные в тысячах циклов, были:

	Средние						
Без контакта с цинком . . . .	98,	118,	97,	91,	148,	171	120
При контакте с цинком . . . .	193,	223,	200,	177,	230,	148	195

Эти цифры, казалось бы, должны подтвердить, что цинк полезен, но среднее увеличение жизни не очень велико, и некоторые пределы усталости, полученные с цинком (148), меньше, чем без цинка (171). Без помощи статистического анализа должно было бы возникнуть сомнение при рассмотрении этих значений. Однако применение  $t$ -критерия указывает, что существует только незначительный шанс получить такие цифры. Это будет наблюдаться, если контактирующие куски цинка не дают эффекта. Шанс, что это имело бы место, ниже 0,02. Можно заключить, что польза, хотя бы и небольшая, действительно существует.

В некоторых кислых электролитах с высокой проводимостью средний предел удваивается и польза от протекторной защиты цинком очевидна и без  $t$ -критерия [29].

**Влияние количественного фактора.** В только что рассмотренном вопросе нас интересовал качественный фактор, а именно, нужно или не нужно применять предосторожности. В исследованиях Стюарта не было количественных измерений. В случаях, когда некоторые факторы могут быть введены с количественными изменениями, мы вычисляем статистику, известную под названием «коэффициент корреляции» ( $r$ -функция) и затем применяем критерий, основанный на  $t$ -функции. Это позволит решить, будут ли получаемые величины  $r$  значимыми или они могут быть опущены вследствие того, что получены случайно. Примером может служить определение влияния незначительных примесей в стали на скорость или вероятность возникновения коррозии. Метод одинаково пригодный как в том случае, когда незначительные примеси в основном рассматриваются как полезные (как например, медь), так и тогда, когда они в основном вредны (как например, сера). Иногда возникает вопрос, будут ли некоторые незначительные примеси в металле увеличивать опасность коррозии. При этом можно иметь в виду, будет ли примесь являться причиной увеличения вероятности возникновения коррозии или она увеличит скорость коррозии. Для упрощения рассуждений примем, что имеется в виду скорость коррозии.

На первый взгляд может показаться, что ответ на этот вопрос может быть получен чисто экспериментальным путем. Однако выполнение серии опытов в одинаковых условиях, сохраняя постоянным количество других составных частей и изменяя только исследуемый элемент, может оказаться нелегким делом. Точно так же будет совершенно неудовлетворительным проведение опытов при условии точного сохранения постоянства всех материалов, которые сравниваются. Изменения одного элемента могут изменять условия

термообработки, необходимой для получения нужных механических свойств. Таким образом, испытание при строго сравнимых условиях будет означать, что некоторые из материалов будут испытываться в состоянии, в котором они не обладают наилучшими свойствами. В практике может возникнуть необходимость использования ряда материалов, в которых содержание рассматриваемого элемента изменяется в широких пределах. При этом могут произойти изменения в содержании других элементов и в термической и механической обработке. Если затем измерить скорость коррозии этого ряда сплавов и данные расположить в таблицу в зависимости от содержания элемента, то можно заметить, например, тенденцию к увеличению скорости коррозии по мере повышения содержания этого элемента. Вероятно, будут отмечены исключения, и, если выразить графически зависимость между содержанием элемента и скоростью коррозии, кривая не пройдет точно через точки, так как качество материала, расположенного в соответствии с содержанием данного элемента, не будет одинаковым.

В подобном случае может возникнуть предположение: не возникает ли тенденция к увеличению скорости коррозии в образцах с богатым содержанием элемента просто случайно? Даже при большом числе образцов, содержащих одинаковые количества этого элемента, будет наблюдаться большой разброс в скорости коррозии. Противники статистических методов, взымая к справедливости, будут высказывать различные точки зрения: один может сказать: «Я думаю, что скорость коррозии повышается с увеличением содержания элемента», в то время как другой будет утверждать, что «числа не имеют определенной последовательности». Вычисление коэффициента корреляции дает ответ на этот вопрос, причем, если этот ответ и не является определенным, он все же объективен, когда принят соответственно подходящий предел, пригодный для данного случая. Предположим, что с точки зрения фактов колебания скорости коррозии не имеют ничего общего с содержанием элемента и возникают чисто случайно. Вычисляя вероятность случайного получения экспериментальных значений скорости, можно решить этот вопрос. Если величина получается очень малой, мы отвергаем предположение о случайности полученных результатов. Тогда можно предположить, что увеличение скорости коррозии имеет какую-то зависимость от содержания элемента. Как показано ниже, это не означает, что элемент является непосредственной причиной коррозии. Наиболее просто определение коэффициента корреляции между двумя переменными  $X$  и  $Y$  по уравнению

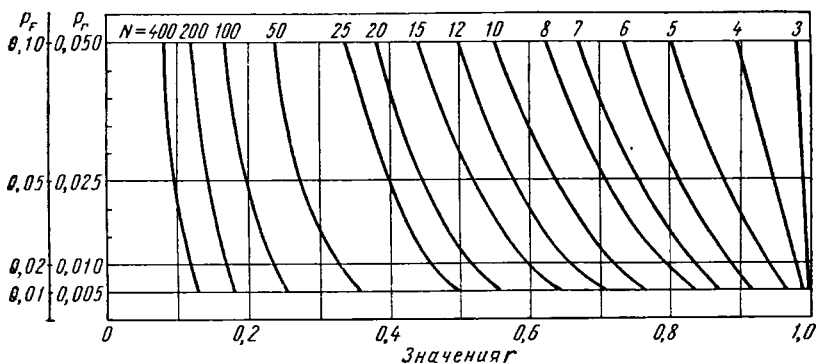
$$r_{XY} = \frac{\overline{XY} - \bar{X} \cdot \bar{Y}}{\sigma_X \cdot \sigma_Y},$$

где  $\bar{X}$  — среднее значение  $X$ , а  $\overline{XY}$  — среднее значение произведения  $XY$ . Коэффициент корреляции  $r$  представляет собой, таким образом, разность между произведением двух средних значений и средним из произведений, которая «стандартизуется» делением на произведение стандартных отклонений величин  $X$  и  $Y$ . Если  $X$  и  $Y$  некоррелированы, то нет причины, по которой произведение средних значений было бы больше или меньше, чем среднее из произведений. Если же увеличение значения  $Y$  происходит вместе с ростом числа  $X$ , то при получении отдельных значений  $XY$  перед вычислением среднего значения  $\frac{\sum XY}{n} = \overline{XY}$  вводятся некоторые

отдельные величины высокого порядка. Среднее значение произведения ( $\overline{XY}$ ) будет наверняка превосходить произведение средних значений  $\bar{X}\bar{Y}$ . Таким образом, приведенное значение является справедливой мерой корреляции. Его значение простирается от  $-1$  до  $+1$ . Полностью некоррелированные факторы дали бы значение, равное нулю, в то время как при полной корреляции (в случае, когда график  $Y$  как функция от  $X$  представляет

прямую линию) мы получили бы  $-1$ , если  $Y$  уменьшается с ростом  $X$ , или  $+1$ , если  $Y$  увеличивается с увеличением  $X$ .

Если мы условимся измерять  $X$  и  $Y$  от условного нуля, т. е. от точки  $\bar{x}$  (соответственно  $\bar{y}$ ), то как  $\bar{X}$ , так и  $\bar{Y}$  становятся нулем,  $r_{XY}$  будет  $\frac{\overline{XY}}{\sigma_X \sigma_Y}$  или  $\frac{\Sigma(XY)}{\sqrt{\Sigma x^2 \Sigma y^2}}$ . Такая форма выражения приводится во многих руководствах. Вычисление  $r$  не дает ответа на поставленный вопрос, так как, если количество испытывавшихся материалов мало, значение, полученное из опытов, может отличаться от «истинного» значения (т. е. того, которое было бы получено при использовании бесконечного количества материалов). Таким образом, если в действительности не имеется кор-



Фиг. 190. Вероятность превышения различных значений  $r$  при истинном значении  $r$ , равном нулю (Торнхилл).

реляции, истинное значение  $r$  должно быть нулем, но вычисленное может оказаться заметно отличающимся от нуля. Кривые на фиг. 190, построенные Торнхиллом, могут помочь в решении вопроса о том, является ли значение  $r$  значимым. Если при выполнении небольшого числа опытов вероятность (даже когда  $r$  действительно равно нулю) того, что  $r$  будет больше или равно полученному значению (меньше 0,05), то следует признать, что имеется подлинная корреляция. Очевидно, что если испытывалось, например, 25 разных материалов, то значения  $r$  меньше чем 0,33 можно не принимать во внимание.

Мирс исследовал влияние незначительных примесей в 25 сортах стали на вероятность возникновения коррозии. Его результаты (табл. 35) показывают, что у стали с большим содержанием серы вероятность возникновения коррозии больше.

Таблица 35

Коэффициенты корреляции для вероятности возникновения коррозии (Р. Е. Мирс)

Примесь	Образцы обработаны шкуркой	Образцы из-под реза
Углерод . . . . .	+0,45	+0,26
Сера . . . . .	+0,52	+0,54
Марганец . . . . .	+0,32	+0,47
Кремний . . . . .	+0,19	-0,13
Фосфор . . . . .	-0,02	-0,20
Медь . . . . .	-0,12	-0,38

Рассмотрим высокое значение  $r$ , связанное с примесью серы, и вероятность возникновения коррозии (табл. 35). Является ли в данном случае присутствие серы причиной высокой вероятности возникновения? Не обязательно.

Хорошо известно, что сера стремится к сегрегации в той же части слитка, что и фосфор. Образцы с большим содержанием серы также содержат много фосфора. Если окажется, что фосфор благоприятствует возникновению коррозии, то образцы с высоким содержанием серы, большей частью богатые фосфором, оказались бы быстро корродирующими. Отсюда мы могли бы вывести недостаточно обоснованное заключение, что сера способствует возникновению коррозии.

Для того чтобы отделить влияние каждого элемента после изучения групп образцов, в которых изменяется содержание многих элементов, необходимо вычислить частные коэффициенты корреляции, используя для этой цели формулу

$$(r_{12})_3 = \frac{r_{12} - r_{13}r_{23}}{\sqrt{(1 - r_{13}^2)(1 - r_{23}^2)}},$$

где  $r_{12}$  представляет собой общий коэффициент корреляции между факторами 1 и 2 со всеми другими дозволёнными перемещениями (аналогично перемещению людей) материалов, из которых сделаны образцы;  $(r_{12})_3$  представляет частный коэффициент первого порядка между 1 и 2 с фактором 3, который поддерживается постоянным. Из этого мы можем получить коэффициент второго порядка, с фактором 4, который также поддерживается постоянным

$$(r_{12})_{34} = \frac{(r_{12})_4 - (r_{13})_4(r_{23})_4}{\sqrt{(1 - (r_{13})_4^2)(1 - (r_{23})_4^2)}}.$$

Хор и Хавенхенд применили этот метод к изучению поведения 36 сортов стали в лимонной кислоте. Полученные результаты приведены в табл. 36, в которой показана скорость коррозии, но не вероятность возникновения коррозии.

Таблица 36

**Общие и частные коэффициенты корреляции для скорости коррозии**

(Хор и Хавенхенд)

(V — скорость коррозии, другие символы обозначают элементы)

Общий коэффициент	Частный коэффициент первого порядка	Частный коэффициент второго порядка
$r_{SV} = +0,20$	$(r_{SV})_{Cu} = +0,85$	$(r_{SV})_{CuP} = +0,79$
$r_{PV} = +0,28$	$(r_{SV})_P = +0,03$	$(r_{PV})_{CuS} = -0,34$
$r_{CuV} = -0,51$	$(r_{PV})_{Cu} = +0,59$	$(r_{CuV})_{SP} = -0,90$
$r_{SP} = +0,81$	$(r_{PV})_S = +0,19$	
$r_{CuS} = +0,66$	$(r_{CuV})_S = -0,89$	
$r_{CuP} = -0,37$	$(r_{CuV})_P = -0,69$	

Вычисления показывают, что сера действительно способствует коррозии, тогда как медь определенно задерживает ее. Вероятной причиной этому является то, что сероводород, образовавшийся в результате воздействия кислоты на сульфиды, находящиеся в стали, является стимулятором анодной реакции; если же в раствор переходит медь, то сульфиды быстро осаждаются в виде сульфида меди.

Детальное описание этих опытов можно найти в оригинальных статьях Мирса и др. [30]. Общие сведения о коэффициенте корреляции даны в книгах Шеварда и Юля Кендала. Полезна также книга Давида [31]. Сравнение кривых (фиг. 189 и 190) с таблицами, приводящимися в некоторых руководствах, может вызвать недоумение, так как количество вероятностей, обозначенных на диаграммах, представляет только половину приведенных в таблицах. Это происходит вследствие того, что для некоторых проблем



интерес представляют значения как выше  $+x$ , так и ниже  $-x$ , которые при симметричном распределении удваивают вероятности. Числа, приведенные на кривых, вероятно, пригодны для большинства коррозионных проблем, но перед тем, как их применять, в любом частном случае необходимо рассмотреть возможность дублирования их.

**Применение критерия  $\chi^2$ .** При обсуждении надежности действия сульфатов, добавленных в растворы, вызывающие каустическую хрупкость в котлах, было установлено (стр. 459), что точное решение потребует соответствующей характеристики:

- 1) необработанной воды, которая вызывает трещины;
- 2) необработанной воды, которая не вызывает трещин;
- 3) обработанной воды, которая вызывает трещины;
- 4) обработанной воды, которая не вызывает трещин.

К сожалению, таких данных нет. Если, однако, статистические методы пригодны для решения такого или аналогичного случая, то возможно применить критерий  $\chi^2$ , который описывается в большинстве книг по статистике, например в книге Юля и Кендаля<sup>1</sup>.

### Прочие ссылки

Ни в одной книге нет всего, что нужно знать для применения статистических методов к коррозионным проблемам. Во многих работах содержатся сведения, которые коррозионисты не смогут использовать. Для решения некоторых вопросов может оказаться пригодной книга Фрея [2]. Две книги Фишера, посвященные этому вопросу, хорошо известны и не нуждаются в рекомендации [16]. Особенно важно построение кривых по результатам исследований, так как нередко публикуются графики, которые не могут представлять «кривую, хорошо проходящую по точкам». Особо серьезное значение имеет вопрос о применении логарифмической шкалы там, где незначительное отклонение от кривой может представлять большую ошибку [33].

Чрезвычайно полезной является книга Юля и Кендаля [34]. Изучение книги Джефрея [35] требует много времени и в ней дано глубокое освещение предмета. Многие другие книги также заслуживают внимания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Harper, Phil. Mag. Supplement, 1957, 6, Part. 24, p. 365.
2. T. C. Fry, «Probability and its Engineering Uses» (Macmillan), глава IV.
3. U. R. Evans, J. Soc. chem. Ind. 1924, 43, 315T.
4. J. P. Fraser, G. G. Eldredge and R. S. Treseder, Corrosion 1958, 14, 517t.
5. T. C. Fry, «Probability and its Engineering Uses» 1928, pp. 213, 238, esp. Figs. 24, 25, 26, 27 (Macmillan).
6. E. J. Gumbel «Statistics of Extremes» 1958, p. 1 (Columbia University Press).
7. G. N. Scott, Corrosion, 1958, 14, 396t.
8. K. Pearson, Phil Trans. roy. Soc. 1895, 186, 343.
9. H. Jeffrey, «Theory of Probability» 1948, pp. 64—68 (Clarendon Press).
10. W. Feller «Introduction to Probability Theory and its Applications», Vol. I, pp. 279—362 (Wiley: Chapman & Hall).
11. F. Wormwell, G. Butler, J. G. Beynon and H. C. K. Ison. Trans. Inst. Marine Engrs. 1957, 69, 109, 121, (2 статьи).
12. T. J. Summerson, M. J. Pryor, D. S. Keir and R. J. Hogan, Amer. Soc. Test. Mater. Spec. tech. Pub. 196, p. 157, особенно рис. 1, 2 и 3.
13. G. G. Eldredge, Corrosion 1957, 13, 51t; cf. P. M. Aziz, ibid.; 1956, 12 495.
14. G. N. Scott, Proc. Amer. Petroleum Inst. 1934, 15, IV, 18 (A. P. I. Pipe Coating Tests, progress report No. IV); S. Ewing, «Soil Corrosion» (Amer. Gas. Assoc.).
15. Washington Conferences on Underground Corrosion (1933 and 1937); G. N. Scott, S. P. Ewing, L. M. Martin, and R. F. Passano.

<sup>1</sup> Недавно Поттер применил критерий  $\chi^2$  для решения вопроса влияния кислорода в кипящей воде, что было изложено в докладе, представленном на симпозиуме по коррозии в Москве в 1958 г. [33].

16. R. A. Fisher, Phil. Trans. roy. Soc. (A) 1921—22, 222, 309; L. H. C. Tippett, *Biometrika* 1925, 17, 364; R. A. Fisher and L. H. C. Tippett, Proc. Cambridge Phil. Soc. 1927—28, 24, 180.
  17. U. S. Bureau of Standards Applied Mathematics Series No. 33, 1954.
  18. A. M. Freudenthal and E. J. Gumbel, Proc. roy. Soc. (A) 1952, 216, 309; E. J. Gumbel, Trans. New. York Acad. Sci. 1956, 18, 334.
  19. T. C. Fry, «Probability and its Engineering Uses», 1928, pp. 220—227 (Macmillan).
  20. R. B. Mears and R. H. Brown, Industr. engng. Chem. 1937, 29, 1087.
  21. S. Brenner, Jernkontorets, Annaler 1935, p. 281; Korrosion u. Metallsch. 1936, 12, 46; Int. Tin Res. Dev. Council Tech. Pub. D2 (1935).
  22. J. P. Chilton and U. R. Evans, J. Iron St. Inst. 1955, 181, 113, особенно стр. 119; W. I. Whitton, Trans. Faraday Soc. 1950, 46, 927.
  23. R. B. Mears and U. R. Evans, Trans. Faraday Soc. 1935, 31, 527.
  24. R. B. Mears, Iron St. Inst. Carnegie Schol. Mem. 1935, 24, 81.
  25. J. G. Hines, Chem. and Ind. (Lond.) 1959, p. 354.
  26. W. A. Johnson and R. F. Mehl, Trans. Amer. Inst. min. met. Engrs. 1939, 135, 416, 451.
  27. U. R. Evans, Trans. Faraday Soc. 1945, 41, 365.
  28. *Biometrika* 1908—9, 6, 1; *Metron* (Ferrara) 1925, 12, (3) 105; R. A. Fisher, *ibid.*, 1925, 12, (3), 90.
  29. N. Stuart and U. R. Evans, J. Iron, St. Inst. 1943, 147, 131 P.
  30. R. B. Mears, Iron St. Inst. Carnegie Schol. Mem. 1935, 24, 81; T. P. Hoar and D. Havenhand, J. Iron St. Inst. 1936, 133, 283, оооо. стр. 289 P.
  31. F. N. David, «Tables of the Correlation Coefficient» (Biometrika Office.).
  32. E. C. Potter, Chem. and Ind. (Lond.) 1959, p. 308.
  33. F. Daniel «Mathematical Preparation for Physical Chemistry» (McGraw-Hill), Chapter XXI, 1928 edition.
  34. J. F. Kennedy, «Mathematics of Statistics» (van Nostrand, Chapman & Hall).
  35. G. U. Yule and M. G. Kendall «Introduction to the Theory of Statistics» (Griffin).
  36. H. Jeffreys, Theory of Probability» (Clarendon Press). W. A. Shewhart, «Economic Control of Quality of Manufactured Product (Macmillan), O. L. Davies, «Statistical Methods in Research and Production», (Oliver & Boyd), F. N. David, «Probability Theory for Statistic Methods» Cambridge University Press), C. C. Peters and W. R. van Voorhis, «Statistical Procedures and their Mathematical Bases» (McGraw-Hill).
-

## ИНГИБИТИРОВАНИЕ И ПАССИВНОСТЬ

**Назначение.** Настоящее приложение имеет своей целью увязать данные, приведенные в главах V и VII в отношении пассивности или ингибирования, проявляемых при простом погружении в раствор или при поляризации от внешнего источника тока, и указать, почему в случае некоторых пассивирующих веществ требуется наложение тока от внешнего источника, а в случае других — этого не требуется. В приложении приводится также простой пример образования оксидной пленки с помощью ионов, содержащих кислород (например  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ); этот пример может оказаться более легким для понимания, чем те, которые рассматриваются в главах V и VII.

**Железо в растворах солей меди.** Нашими старыми работами было показано, что поведение чистого железа, сперва шлифованного, а затем подвергнувшегося воздействию воздуха, в растворах солей меди зависело от аниона соли. В растворе хлорида медь немедленно выделялась на всей поверхности железа. В растворе сульфата выделение меди начиналось на изолированных точках, расположенных главным образом на царапинах или на краях образца; часто уже через секунду выделение меди отмечалось на всей поверхности. В случае азотнокислой меди не происходило никаких видимых изменений (если только концентрация этой соли была достаточной, раствор не был слишком кислым, а выдержка на воздухе была достаточно длительной). При тонкой шлифовке пассивность в растворе азотнокислой меди наблюдалась, если железо выдерживалось на воздухе в течение нескольких минут, а при грубой шлифовке для этого требовалось несколько часов. Образцы, становившиеся пассивными в растворе азотнокислой меди, выдерживались в этом растворе в течение года и при этом не претерпевали каких-либо заметных на глаз изменений [1].

Эти явления легко объясняются с помощью механизма, описанного на стр. 134, 228. В растворе хлорной меди металлическая медь в результате катодной реакции может выделяться вокруг каждой несплошности в пленке, образовавшейся на воздухе, а в месте самой несплошности железо (в результате анодной реакции) перейдет в раствор. В разбавленном растворе азотнокислой меди происходят те же процессы; однако, в концентрированном растворе, для того чтобы скорость анодного процесса соответствовала максимально возможной скорости катодного выделения меди, должно перейти в раствор большое количество катионов железа и они должны были бы пройти через слой из ионов  $\text{NO}_3^-$  у анодной поверхности, который образовался под влиянием градиента электрического потенциала, причем эти ионы, вероятно, ориентированы таким образом на поверхности, что они соединены с металлом с помощью (отрицательных) кислородных ионов.

Положительный ион металла, начинающий свой путь из *M*, может легко достичь точки *X*, которая расположена на уровне упомянутых выше отрицательных кислородных ионов; он должен пройти через такую точку, как *Y*, где энергетический уровень высокий, вследствие расположения в этих местах положительно заряженных групп. Только тот ион, выходящий из *M*, который обладает высокой энергией, может перескочить через энергетический барьер и проникнуть в раствор, например к точке *Z*.

Металл	Окись		
	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
<i>M</i>	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	Раствор
	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
	<i>X</i> <i>Y</i>		
	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
<i>Z</i>	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
	$\text{O} \cdot \text{NO}_2$	$\text{HO} \cdot \text{H}$	
Окись			

В слабом растворе азотнокислой меди для достижения соответствия между скоростью выделения меди на катодных участках и скоростью анодного процесса требуется сравнительно медленное поступление катионов в раствор и необходимое для этого количество катионов с высо-

кой энергией обеспечивается. В концентрированном же растворе требуется поступление большого числа катионов; в этом случае не может быть обеспечено нужное количество катионов с высокой энергией, так что некоторые из катионов останутся в  $X$  и аналогичных положениях. Это приведет к освобождению ряда катионных групп ( $\text{NO}_2^+$ ) и соединению их с группами  $\text{HO}^-$  расположенных по соседству молекул воды с образованием  $\text{HNO}_3$ . Кислотность образуется двумя путями: 1) в результате освобождения ионов  $\text{H}^+$  из тех молекул воды, из которых были использованы группы  $\text{HO}^-$  и 2) в результате ионизации молекул  $\text{HNO}_3$ . В то же время металлические катионы, оставшиеся в  $X$ , вместе с кислородными ионами, которых покинули группы ( $\text{NO}_2^+$ ), образуют слой окиси. Как только такой слой образуется, переход металлических катионов в раствор еще больше затруднится, что приведет к дальнейшему образованию окиси. Таким образом, толщина слоя окиси будет расти по механизму, аналогичному тому, который рассматривался в главе II в связи с непосредственным окислением металла на воздухе, пока градиент потенциала не уменьшится настолько, что прохождение ионов через окись станет невозможным. Тогда железо станет пассивным, имея на поверхности невидимую пленку окиси, как в случае окисления на воздухе; небольшое количество меди, которое выделяется в процессе пассивации, расположится на большой поверхности и обычно также незаметно для глаза.

Окисел, образующийся в несплошностях, вероятно, представляет собой  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , но это не было доказано. Природа окисла не оказывает влияния на механизм его образования. Ясно, что среднее число групп  $\text{NO}_2^+$ , освобождающихся одним [ионом железа, в случае образования  $\text{FeO}$  равняется 1,0, при образовании  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оно равняется 1,33, а в случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,5; в то же время положения, занимаемые ионами железа и кислорода, в  $\gamma$ - и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  различны.

В описанном механизме не делается никаких предположений, за исключением того, что анионы, расположенные у анодной поверхности, ориентированы так, как это можно ожидать, исходя из соображений электростатического притяжения. Если катионы  $\text{NO}_2^+$  принимают участие в обмене, как «заместители» ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , то перенос электрических зарядов будет такой же, как если бы ионы  $\text{Fe}^{2+}$  перешли в объем раствора, но в этом случае не требуется преодоления энергетического барьера, поскольку молекулы воды находятся тут же. Фактически в данном случае происходит переключение связей, аналогичное переключению связей протона, которое обычно принято для объяснения необычно высокой подвижности водородных и гидроксильных ионов при переносе электричества в электролитах по сравнению с другими ионами, которые «сами должны прокладывать себе дорогу». В условиях, когда могут происходить реакции, требующие лишь невысокой энергии активации, образования окисла можно ожидать при высоких плотностях тока, хотя при небольших плотностях тока (близких к обратным условиям) можно ожидать реакции, требующей большего уменьшения свободной энергии (например, образования растворимой соли). Никакого образования окиси по предлагаемому механизму не может произойти в растворе хлоридов, так как небольшие количества хлорид-ионов будут препятствовать образованию пассивности, поскольку они нарушат слой ионов  $\text{NO}_3^-$ . Кроме того, от природы анионов, содержащих кислород совместно с катионной группой, зависит плотность тока, при которой наступает пассивность; это наблюдается на практике.

**Сравнение с другими случаями пассивности.** Процесс пассивирования в растворе азотной кислоты меди частично аналогичен процессу пассивирования в растворе едкого натра, в котором металлические катионы, передвигаясь к положению  $X$ , освобождают соответствующее количество водородных ионов  $\text{H}^+$  (части близлежащих анионов  $\text{OH}^-$ ), так что они могут соединяться с другими  $\text{OH}^-$  и образовывать молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Однако между этими двумя случаями имеется большое различие. В случае раствора азотной кислоты меди, положение в объеме раствора (например,  $Z$ ) представляет положение с минимальной энергией, которое, в конце концов, будет достигнуто, если процесс происходит достаточно медленно и число ионов с высокой энергией, способных преодолевать энергетический барьер в  $Y$ , обеспечивается. В слабом растворе едкого натра, как только он будет насыщен гидратом окиси растворяющегося металла,  $X$  будет представлять собой положение, в котором энергия ниже, чем в  $Z$ , и катионы, как правило, останутся в  $X$ . В этом случае для достижения пассивности не требуется высокая плотность анодного тока и погружение даже в слабый раствор щелочи с лишь незначительным доступом кислорода для поддержания катодной реакции на участках, покрытых пленкой, приводит к пассивности железа, благодаря образованию окиси в местах несплошности в пленке.

Металл	Окись	
	О · Н	ОН
М	О · Н	ОН
	О · Н	ОН
	О · Н	ОН
	О · Н	ОН
	XY	Z
	О · Н	ОН
	О · Н	ОН
	О · Н	ОН
	О · Н	ОН
		Окись

**Графическое изображение.** На фиг. 191, на которой приведена зависимость потенциальной энергии от расстояния от поверхности металла, показано различие между этими двумя случаями. Картина на фигуре значительно упрощена, так как в практических случаях может быть больше, чем один энергетический барьер; кроме того, на фигуре не учитывается тот факт, что градиент потенциала сам по себе может помочь ионам преодолеть барьер. Тем не менее, несмотря на то, что на диаграмме не отражены некоторые факторы, она может помочь понять, что фактически имеет место.

Фиг. 191, *а* относится к случаю с азотнокислой медью, в котором катионы с низкой энергией остаются в *X* и только ионы с высокой энергией преодолевают энергетический барьер в *Y* и достигают состояния с низкой энергией в *Z*; поэтому низкие плотности анодного тока (как, например, в местах несплошностей в пленке в разбавленном растворе азотнокислой меди) приводят к коррозии, а при высоких плотностях этого тока (например, в концентрированном растворе азотнокислой меди) наступает пассивность. Фиг. 191, *б* относится к случаю с едким натром, когда катионы как с низкой, так и с высокой энергией, как правило, остаются в *X*. Если какой-либо катион с исключительно высокой энергией преодолевает барьер в *Y* и попадет в относительно высокое положение *Z*, то в дальнейшем он может вернуться в *X*.

Различие между случаями, когда для наступления пассивности требуется или не требуется поляризация от внешнего источника тока. С помощью той же диаграммы можно объяснить, почему в некоторых растворах коррозия прекращается при простом погружении в раствор, в то время как в других для этого необходима анодная поляризация от внешнего источника тока. Сравним поведение железа в слабом растворе серной кислоты с его поведением в растворе хромовокислого калия.

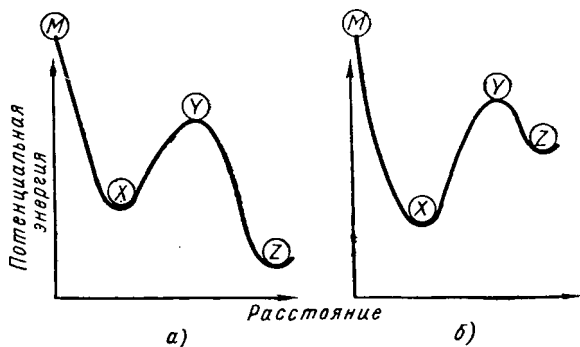
В растворе серной кислоты мы имеем случай, представленный на фиг. 191, *а*, так как ионы двухвалентного железа могут в этом растворе существовать, не выделяясь в виде окисла или его гидрата. Так, при низкой плотности тока железо беспрепятственно переходит в раствор в виде сернокислого закисного железа, и только при большой плотности тока железо пассивируется с образованием невидимой для глаза пленки, после чего подающийся ток затрачивается на выделение кислорода. В этом примере предполагается, что раствор достаточно перемешивается и корочка из кристаллического закисного сернокислого железа не образуется; в случае образования такой корочки плотность тока в несплошностях между кристаллами увеличилась бы.

Случай с хромовокислым калием представлен фигурой 191, *б*, так как при добавлении  $\text{Fe}^{2+}$  к  $\text{CrO}_4^{2-}$  немедленно образуется осадок, как это было показано Хором (стр. 145). Это дает основание считать, что *Z* выше, чем *X*. Очень малая плотность тока, например, образующаяся при работе коррозионных пар при погружении железного электрода в раствор хромовокислого калия, достаточна, чтобы вызвать пассивность. Поэтому ясно, почему железо, погруженное в раствор хромовокислого калия, не корродирует, а железо, погруженное в разбавленный раствор серной кислоты, интенсивно корродирует, если только оно не поляризуется анодно от внешнего источника при большой плотности тока.

Связь между предложенным объяснением и другими теориями. Предлагаемый в данной главе механизм образования оксидной пленки с помощью анионов, содержащих кислород, не противоречит различным точкам зрения на ингибирование и пассивацию, изложенным в главе V и VII; следует особо подчеркнуть, что он находится в соответствии с подчеркиваемой Хэнкоком и Мэйном важной ролью электропроводности (стр. 141). Соль, повышающая электропроводность, увеличивает поверхность, на которой может происходить катодное восстановление кислорода и таким образом увеличивает силу тока. Когда плотность анодного тока становится слишком большой и перестает соответствовать силе тока, обеспечиваемой ионами металла, обладающими достаточной энергией для перехода в раствор, начинает играть роль побочная реакция, в которой участвуют другие катионы или положительно заряженные группы, приводящая к образованию оксидной пленки. Потенциал при этом, конечно, повышается до значения, соответствующего этой дополнительной реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА К ПРИЛОЖЕНИЮ

1. U. R. Evans, J. Chem. Soc., 1927, стр. 1020 (в особенн. стр. 1030); 1929, стр. 92 (в особенн. стр. 99); Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engng. (Inst. Met. Div.), 1929, стр. 7 (в особенн. стр. 10); J. Iron Steel Inst., 1940, 141, 219P (в особенн. стр. 227P).



Фиг. 191. Энергетические барьеры:

*а* — случай, когда для пассивирования требуется наложение тока от внешнего источника; *б* — случай, когда пассивирование происходит непосредственно при погружении металла в раствор.

# ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
22	14-я сверху	вреден	безвреден
112	24-я сверху	Fe <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup>
161	23-я сверху	меркаптобензиазолнатрия	меркаптобензотиазол натрия
226	5-я сверху	~ 2,7 <i>b</i>	~ 2,7 <i>в</i>
237	39-я сверху	выполнению	пополнению
239	4-я снизу	под ними	под ней
325	17-я сверху	углерод	углеродные материалы
355	18-я сверху	достаточно	до остаточного
395	20-я сверху	количество пара	некоторое количество пара
433	Подпись под фиг. 89	бронзовых	латунных
446	3-я сверху	среда	сера
579	21-я сверху	[110]	{110}
721	38-я сверху	неизвестен	известен
749	16-я сверху	$\frac{(d/d\theta) \theta^{-2}}{\theta^2}$	$\frac{(d/d\theta) \theta^{-2}}{\theta^{-2}}$
753	11-я сверху	небольшая	наибольшая
753	7-я снизу	неправильность	двойственность
761	24-я снизу	$K_1 w^2 = K_2 w = K_3 t$	$K_1 w^2 + K_2 w = K_3 t$
771	17-я сверху	$e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$	$e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$

## П о п р а в к а

На стр. 92 на фиг. 21 обозначения порядковых номеров кривых 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 надо считать соответственно 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1.

Ю. Р. Э в а н с «Коррозия и окисление металлов». Зак. 786

## О Г Л А В Л Е Н И Е

От редактора . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	9
Глава I. Пути рассмотрения коррозионных проблем . . . . .	13
Глава II. Простое окисление металлов . . . . .	28
Глава III. Влияние легирующих элементов на окисление и рост пленки . . . . .	62
Глава IV. Электрохимическая коррозия . . . . .	85
Глава V. Растворимые ингибиторы . . . . .	128
Глава VI. Коррозия биметаллических контактов и щелевая коррозия . . . . .	178
Глава VII. Анодное растворение и пассивность . . . . .	208
Глава VIII. Подземные и подводные металлические сооружения . . . . .	246
Глава IX. Водородная деполяризация и коррозия в кислотах . . . . .	287
Глава X. Роль кристаллографических факторов в коррозии . . . . .	335
Глава XI. Водородное растрескивание и вспучивание . . . . .	362
Глава XII. Паровые котлы и конденсаторы . . . . .	393
Глава XIII. Атмосферная коррозия . . . . .	444
Глава XIV. Защита красками и неметаллические покрытия . . . . .	494
Глава XV. Металлические покрытия и пигментированные металлом краски . . . . .	548
Глава XVI. Межкристаллитная коррозия и коррозия в напряженном состоянии . . . . .	605
Глава XVII. Коррозионная усталость . . . . .	644
Глава XVIII. Другие виды совместного действия . . . . .	671
Глава XIX. Измерения скорости коррозии и испытания . . . . .	703
Глава XX. Скорость роста пленки . . . . .	745
Глава XXI. Скорость коррозии в электролитах . . . . .	781
Глава XXII. Статистическая обработка . . . . .	822
Приложение. Ингибирование и пассивность . . . . .	853

Ю. Р. Э в а н с. КОРРОЗИЯ И ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Редактор издательства *В. А. Аверкин*

Технические редакторы: *Б. И. Модель* и *Т. Ф. Соколова*

Корректоры: *Л. Ф. Никифорова* и *Е. В. Якиманская*

Переплет художника *А. Я. Михайлова*

Сдано в производство 16/XI 1961 г.	Подписано к печати 24/IV 1962 г.	Тираж 7000 экз.
Печ. л. 73,3. Уч.-изд. л. 82,7.	Бум. л. 26,75. Формат 70×108 <sup>1</sup> / <sub>16</sub>	Зак. 786. Цена 5 р. 99 к.

Типография № 6. УПП Ленсовнархоза. Ленинград, ул. Монсенко, 10