

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. КРАСЮК и В. А. КАЛИНИН

**ИОНИЗАЦИЯ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ КОРРОЗИИ  
АМАЛЬГАМИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 III 1940)

Некоторые замечания акад. В. А. Кистяковского и А. А. Ульянова о возможности регистрации электрических зарядов на продуктах коррозии алюминия побудили авторов к проведению экспериментальной проверки наличия таковых зарядов с целью более детального ознакомления с электрическими явлениями, сопутствующими процессами коррозии. Кроме того, было предпринято исследование электрического состояния газовой среды, окружающей корродирующий образец.

Объектами исследования служили очищенные образцы листового кальбаумовского алюминия и монокристаллы алюминия, изготовленные в виде стержней длиной 5—10 см и диаметром сечения 2 мм. Некоторые из этих образцов амальгамировались при помощи кратковременного (3—5 сек.) погружения в ртуть, другие активировались смачиванием раствором сулемы в воде (концентрация раствора равнялась 0,01 N), после чего протирались насухо ватой.

В основу принятых методов исследования брались: электроскопическое определение электрических зарядов и регистрация степени ионизации газовой среды, окружающей образец, при помощи ионизационной камеры и электрометра типа Вульфа, или же установки с однонитным электрометром Люц-Эдельман. Электрометр Вульфа устанавливался на ионизационную камеру, и приводилось определение так называемого «естественного рассеяния». Величина этого рассеяния характеризовала собою степень ионизации воздуха, находящегося в камере при отсутствии в ней корродирующего объекта.

Далее, при выполнении электроскопических наблюдений за возникновением на корродирующем образце электрического заряда монокристалл алюминия, активированный указанным выше раствором сулемы, устанавливался взамен стержня—электрода ионизационной камеры. При этом никакого заметного накопления заряда на листке электрометра замечено не было, хотя естественное рассеяние при данных опытах было весьма ничтожным.

Следует на основании этого много раз повторенного опыта полагать, что электризация, возможность которой предполагает А. А. Ульянов, вовсе не происходит или же, что чувствительность примененного метода слишком мала, чтобы обнаружить это явление.

Для опытов по изучению электрического состояния (степени ионизации) газовой среды, окружающей корродирующий образец, первоначально при-

менялись пластинки листового кальбаумовского алюминия размерами  $10 \times 100$  мм. Эти пластинки помещались внутри камеры на эбонитовой подставке, после чего камера с помещенным внутрь неактивированным еще образцом закрывалась, и измерялось естественное рассеяние.

Во всех без исключения случаях величина естественного рассеяния была очень небольшая и соответствовала перемещению нити в поле зрения микроскопа на 1—1,5 деления за минуту.

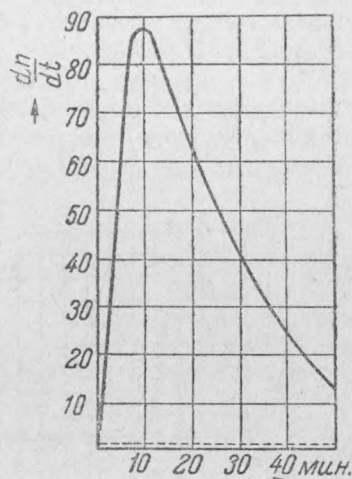
После определения естественного рассеяния образец алюминия активировался указанным выше способом. Активирование плоских образцов производилось только с одной стороны. Далее активированный образец быстро помещался обратно в свое гнездо и вводился вовнутрь ионизационной камеры. Листку электрометра после этого сообщался обычным способом заряд, и измерялась скорость его спадения по перемещению нити в поле зрения микроскопа.

Как показали многочисленные опыты, при введении в ионизационную камеру корродирующего активированного алюминиевого образца скорость спадения листка резко увеличивалась, что свидетельствовало об усилении тока ионизации. В некоторых случаях сила тока ионизации была настолько велика, что во время нахождения активированного образца в камере заряд, сообщаемый листку, рассеивался иногда в течение нескольких десятков секунд. Следует отметить, что максимальная сила тока ионизации соответствовала периоду наиболее активного протекания процесса коррозии.

Кривая, изображенная на фиг. 1, является типичной для указанных выше экспериментов и показывает, насколько сильно изменялся ток ионизации при введении в камеру активированного образца, по сравнению с естественным рассеянием (пунктирная линия).

Так как известно, что ультрафиолетовые лучи обладают способностью снимать заряд, помещенный на освещаемую ими металлическую пластинку, могло в данном случае возникнуть предположение, что именно эмиссия лучистой энергии при коррозии металла была прямой причиной ускоренного спадения листка электрометра. Для проверки этого предположения активированная сторона пластинки в камере обращалась к стенкам последней, а неактивированная — к стержню-электроду. Далее, описанным выше порядком регистрировалось изменение силы ионизационного тока  $\frac{dn}{dt}$  в зависимости от времени.

Оказалось, что при помещении в камеру повернутого неактивированной стороной к стержню-электроду образца сила тока ионизации также сильно отличалась от величины естественного рассеяния. Разница в кривых, получаемых для образцов, имеющих активированную сторону обращенной к стержню-электроду и от него, заключалась лишь в том, что максимум силы ионизационного тока во втором случае смещался во времени против максимума силы ионизационного тока, получаемого при испытании образцов, активированная поверхность которых была обращена к стержню-электроду. Получившееся таким образом «запаздывание» кривой для образца, помещенного неактивированной стороной к электроду, объясняется тем, что ионам, возникавшим у корродирующей поверхности

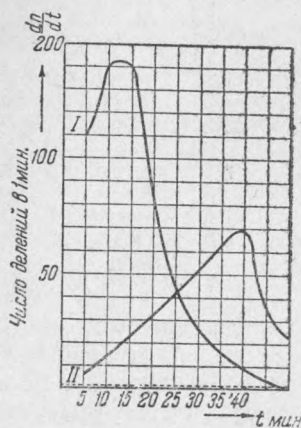


Фиг. 1.

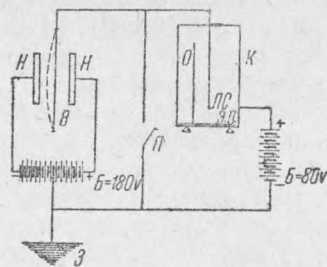
алюминия, требовалось некоторое время, чтобы, совершив путь по какой-то ломаной кривой, притти к стержню-электроду. Кроме того, максимум силы тока ионизации здесь получался ниже (фиг. 2).

Проводились также опыты и с активированными сулемой или погруженными в ртуть монокристаллами алюминия длиной 10 см и диаметром 2 мм. Кривые, получаемые при этом, во всех без исключения случаях показывали весьма значительную силу ионизационного тока. Эти образцы испытывались с целью выяснения существования зависимости между кристаллической ориентировкой их и величиной ионизации, получаемой при коррозии. Однако в этой части эксперименты не увенчались успехом, повидимому вследствие некоторых неоднородностей в качествах и ровности поверхностного слоя для отдельных монокристаллов. Кроме того, было крайне трудно обеспечить действительно тождественную активацию для различных образцов.

Для выяснения причин снятия заряда со стержня-электрода при нахождении в камере активированных образцов алюминия проводились также следующие опыты. Активированный образец помещался в ионизационную камеру, через которую по истечении некоторого времени, необходимого для четкого выявления первой части кривой, выражающей зависимость силы ионизационного тока от времени, продувался с вполне определенной скоростью



Фиг. 2.



Фиг. 3.

(1290 см<sup>3</sup> в минуту) воздух. При этом наблюдался аномальный ход вышеуказанной кривой, которая вместо дальнейшего подъема к некоторому максимуму при продувке воздуха начинала снижаться. Можно предположить, что продуваемый через камеру воздух увлекал с собою значительную часть ионов, образующихся в газовой среде, окружающей корродирующий образец.

Для выяснения знака этих ионов были произведены опыты с однопитным электрометром Люц-Эдельман. Схема, примененная при этом, изображена на фиг. 3.

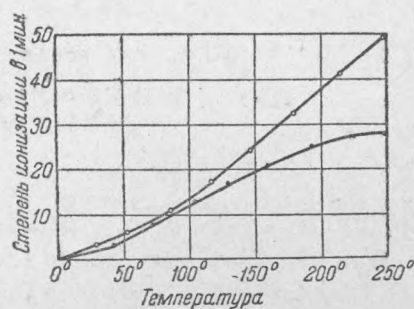
Благодаря тому что на стенки ионизационной камеры задавался некоторый потенциал, ионы, образующиеся в газообразной среде, окружающей корродирующий образец, могли или оседать на стенки камеры или отталкиваться от них и приходили к стержню-электроду, вызывая этим перемещение нити электрометра, вследствие накопления на ней заряда.

Когда к стенкам камеры присоединялся отрицательный полюс батареи, перемещения нити электрометра не наблюдалось. При присоединении к стенкам камеры положительного полюса заряд на стержне электрода накапливался, приходя постепенно к некоторому насыщению. Получаемые при этом характерные кривые (результаты трех опытов) приведены

на фиг. 4. Из указанных выше опытов следует, что ионы, возникающие в газообразной среде при коррозии амальгмированного алюминия, имеют положительный знак. В заключение были проделаны контрольные опыты, целью которых было изучить, насколько влияют на степень ионизации в камере ртутные пары, могущие выделяться с поверхности активированных образцов, особенно при высоком нагреве отдельных их участков, вследствие бурного протекания процесса коррозии. Для этих опытов измерялось первоначально естественное рассеяние в ионизационной камере с электрометром Вульфа при нагревании заключенного в ней воздуха помещенным снаружи обогревателем. Температура воздуха в камере замерялась при помощи термодары. Затем внутрь камеры по охлаждению ее вводилась плоская чашка с ртутью, после чего дно камеры нагревалось,



Фиг. 4.



Фиг. 5. ○—степень ионизации в нагретом воздухе, ⊙—в ртутных парах.

а температура ртути регистрировалась путем закрытой в кварцевом кожухе термодары, помещенной так же, как и в предыдущем случае, в нижний тубус камеры.

Результаты этих опытов приведены на фиг. 5. Как это следует из приведенных кривых, пары ртути (а при температуре в 250—280° их было так много, что после опытов внутренние стенки камеры и стержень-электрод оказывались покрытыми каплями сконденсированной возогнанной ртути) уменьшали естественное рассеяние, а, следовательно, ионизация, наблюдаемая выше, не могла быть отнесена на счет действия паров ртути.

В ы в о д ы. 1) Сухая коррозия амальгмированного алюминия сопровождается ионизацией окружающей его газовой среды. 2) Образующиеся при этом ионы имеют положительный знак. 3) Ток ионизации, возникающий при этом, может в десятки и сотни раз превышать естественную ионизацию атмосферы, вызванную присутствием в ней радиоактивных веществ, паров воды и воздействием космического излучения. 4) Ввиду того что само наличие указанной ионизации, хотя и не может быть достаточно удовлетворительным при настоящем состоянии теории коррозии, но представляет весьма значительный интерес для познания механизма сухой газовой коррозии, авторы пока ограничиваются экспериментами, подтверждающими это явление ионизации.

Выражаем признательность акад. В. А. Кистяковскому за ряд его ценных указаний.

Николаевский кораблестроительный институт.  
Уральский филиал  
Академии Наук СССР.

Поступило  
13 III 1940