

И. Л. РОЙХ

ВЫДЕЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИ-AКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 17 IX 1948)

1. Еще в 1896 г. Кольсон (1) установил, что свежезачищенные поверхности металлов цинка, магния и кадмия вызывают скрытое фотографическое изображение. Это воздействие Кольсон приписал парам металлов. Затем появились работы Рёсселя (2), который пришел к выводу, что почернение фотопластинки обязано перекиси водорода, выделяющейся, по его мнению, из металлов. Прямых опытов, подтверждающих это предположение, Рёссель привести не мог и потому исходил из косвенных соображений, основанных на том, что ряд фотографически-активных органических веществ, относящихся к терпенам, при окислении выделяют перекись водорода, которая способна вызвать почернение фотопластинки.

Дальнейшие работы не внесли ясности в этот вопрос, и до сих пор нет данных для определенного суждения о составе фотографически-активных частиц, выделяемых металлами. Мы считаем уместным подчеркнуть, что наблюдаемый эффект обязан частицам, а не свету. Это следует еще из старых работ и целого ряда опытов, которые были нами выполнены до знакомства с ними. Выводы иного характера, сделанные А. А. Ульяновым (3), не базируются на надежном экспериментальном основании.

Над металлами возникают также заряженные частицы положительного знака. Наши опыты не показали фотографической активности этих заряженных частиц.

Кроме выделения фотографически-активных частиц неизвестного состава и заряженных частиц, металлы испускают ультрафиолетовые лучи крайне слабой интенсивности, вследствие чего их не удается зарегистрировать фотографически через кварцевый фильтр толщиной 0,2 мм, даже при экспозициях на протяжении нескольких недель. Пока единственным методом, дающим возможность установить и исследовать упомянутое излучение, является митогенез. На большом экспериментальном материале нами показано, что металлы испускают ультрафиолетовые лучи. Тем же митогенетическим методом нами получен спектр испускания этих лучей.

Нам представляется, что все три явления: 1) выделение фотографически-активных частиц, 2) возникновение заряженных частиц и 3) испускание ультрафиолетовых лучей следует рассматривать во взаимной связи. Есть основание считать, что указанные три явления сопровождают процесс атмосферной коррозии.

2. В настоящей работе излагаются результаты экспериментального исследования кинетики выделения фотографически активных частиц при атмосферной коррозии магния, алюминия и цинка. Прежде всего надлежит отметить, что эти частицы выделяются металлами только после

удаления защитной пленки окисла. Наличие пленки исключает возможность получения фотографического эффекта от металлов. Уже одно это обстоятельство указывает на то, что выделение частиц связано с процессом атмосферной коррозии. Об этом же свидетельствует и кинетика выделения частиц.

При проведении фотографических опытов с металлами встречается существенное препятствие, заключающееся в том, что далеко не всякий фотографический материал может быть применен для указанной цели. Выяснилось далее, что предварительное нагревание заметно сенсibiliзирует фотопластинку к данному эффекту. Однако этот процесс оказался обратимым, и через некоторое время чувствительность исчезает. Аналогичное влияние оказывает на реакцию фотопластинки после экспонирования; в последнем случае сенсibiliзирующее действие нагревания слабее. Описываемые ниже опыты выполнялись на пластинках, не требовавших очувствления.

3. Наши опыты по кинетике заключались в том, что металл перемещался под фотопластинкой через равные промежутки времени — 2, 4 и 24 часа. Ниже приводятся кривые только для 24-часовой экспозиции, ход кривых для других времен экспозиции аналогичен. Скорость окисления поверхности со временем меняется, поэтому при перемещении металла появляются изображения с различной оптической плотностью. При перемещении сохранялось неизменным расстояние между фотопластинкой и металлом.

Опыты производились со свежеприготовленными металлическими опилками, которые дают большой фотографический эффект благодаря увеличению активной поверхности. Расстояние между металлическими опилками и фотопластинкой составляло 1 мм. Чувствительность фотопластинок 70 по X. и D. Число изображений, которое можно получить для одного металла, ограничивалось размерами фотопластины длиной в 40 см. Температура в помещении лаборатории 25° С, влажность 65%.

С помощью собранного в лаборатории фотометра с селеновым фотоэлементом нами определялись оптические плотности изображений. Сравнение оптических плотностей, полученных на негативе от одного и того же металла между отдельными его перемещениями, дает возможность судить о ходе изменения почернения со временем, а последнее, по нашему мнению, связано с процессом окисления и образованием защитной пленки.

Зная значение оптических плотностей, можно перейти к вычислению таких значений, которые ближе к числу частиц, падающих на фотопластинку. Разумеется, последние находятся в более непосредственном соответствии с привесом оксидного слоя, а изображение графиков, с учетом сказанного, ближе к исследуемым процессам. Однако, ввиду малых значений оптических плотностей, ход кривых меняется несущественно, и потому без ущерба можно считать, что на оси абсцисс отложены значения, отвечающие числам частиц, падающих на фотопластинку.

4. На рис. 1 представлена кривая для алюминия, которая получена в результате перемещения алюминиевых опилок через каждые 24 часа. На оси абсцисс отложены значения времени в часах, на оси ординат — значения оптических плотностей. Каждый кружочек показывает ту плотность почернения, которая успела накопиться за соответствующий промежуток времени.

На рис. 2 представлена кривая кинетики для магния, которая показывает изменение почернения через каждые 24 часа.

Совсем иным оказывается характер такого рода кривых для цинка. На рис. 3 представлена кривая кинетики для цинка, полученная при тех же условиях. Как видим из графика, здесь нет монотонного спада. Процесс затухает пульсациями.

Полагать, что между экспериментальными точками можно провести прямую, а разброс отнести за счет погрешностей измерений, было бы неправильным, так как: 1) исследования кинетики алюминия и магния выполнялись в точно таких же условиях (опыты с разными металлами производились на одной фотопластинке) и не давали разброса, а потому относить разброс точек за счет погрешностей измерений только к цинку нег оснований; 2) кривые для цинка при перемещении через разные промежутки времени носят одинаковый характер.

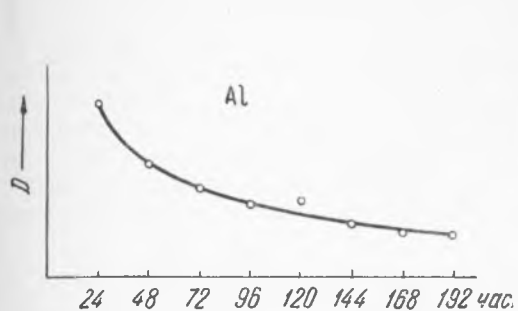


Рис. 1

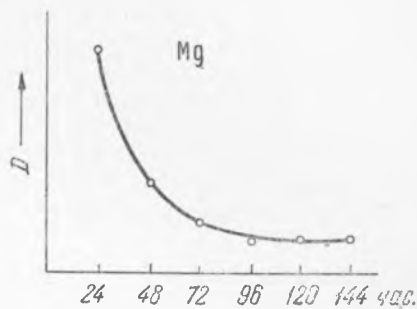


Рис. 2

Вполне уместным было бы сравнение полученных нами кривых кинетики выделения фотографически-активных частиц с кривыми, полученными путем взвешивания металла через соответствующие промежутки времени. Совпадение таких кривых явилось бы прямым подтверждением того, что кинетика выделения частиц непосредственно связана с процессом коррозии. Однако, по независящим от нас причинам, мы не могли выполнить такого рода измерений и потому обратились к имеющимся в литературе данным.

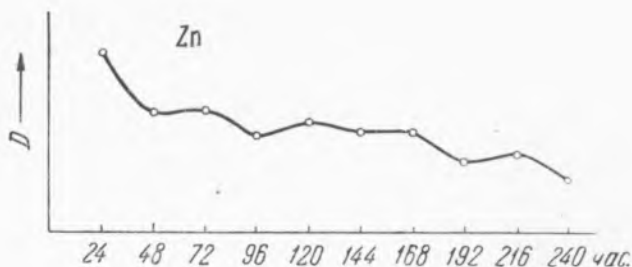


Рис. 3

5. Вернон⁽⁴⁾ исследовал кинетику атмосферной коррозии алюминия путем взвешивания пластинки через определенные промежутки времени. Полученные числовые значения изображались графически откладыванием на оси абсцисс времени, а на оси ординат — привеса. Таким образом, полученная им кривая показывает, как изменяется привес со временем. Тем самым мы получаем сведения о скорости нарастания оксидной пленки.

Мы исходим из того, что изменение толщины пленки dL со временем dt подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{dL}{dt} = k \frac{1}{L},$$

где k — некоторая постоянная.

Так как приращение толщины пленки должно быть пропорционально приращению ее веса, то можно вышенаписанное уравнение представить следующим образом:

$$\frac{dL}{dt} \sim \frac{1}{W},$$

где W — вес окисла.

Стало бы, если мы, воспользовавшись кривой Вернона, будем откладывать не привес W , как это делает автор, а величину, обратную ей, то получим кривую, которая показывает, как изменяется приращение толщины пленки со временем. На рис. 4 изображена кривая, полученная нами указанным способом из кривой Вернона: на оси ординат отложены значения $1/W$, на оси абсцисс — часы. Масштаб для оси абсцисс данной кривой выбран таким же, какой мы применяли для кривых кинетики выделения фотографически-активных частиц.

Сравним теперь графики на рис. 4 и 1. Мы не ожидаем здесь

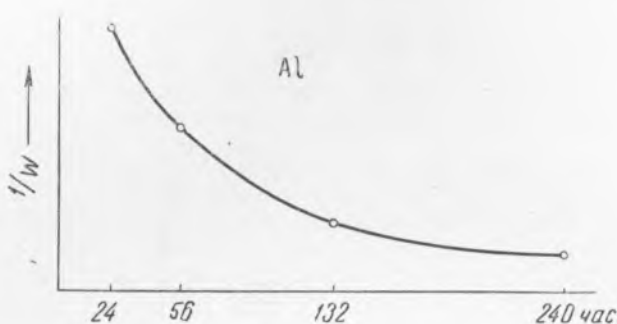


Рис. 4

полного совпадения, так как: 1) наши измерения и измерения Вернона производились в различных условиях, 2) измерения отвечают различным факторам — весу и почернению фотопластины и 3) мы пользовались, вероятнее всего, алюминием различного качества. Однако видоизмененная кривая Вернона для алюминиевой пластинки и наша кривая для алюминиевых опилок обладают довольно близким сходством.

На основании проведенного сравнения можно сделать заключение, что между величиной оптической плотности, обязанной некоторому количеству фотографически-активных частиц, выделяемых металлом, и толщиной пленки окисла существует определенная зависимость. Со временем происходит как уменьшение почернения, так и уменьшение прироста толщины пленки. Таким образом, кинетика выделения фотографически-активных частиц может служить характеристикой процесса атмосферной коррозии.

Поступило
6 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Colson, C. R., **123**, 49 (1896). ² W. Russell, Proc. Roy. Soc., **61**, 424 (1897); **62**, 102 (1898); **64**, 409 (1898). ³ А. А. Ульянов, ДАН, **16**, № 4 (1937).
⁴ Цит. по N. Mott, Nature, **145**, 792 (1940).