

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЙХ

**ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИ-  
АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ МЕТАЛЛАМИ  
ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 XI 1949)

Явления, связанные с выделением фотографически-активных частиц при атмосферной коррозии металлов, настолько мало исследованы, что нет еще возможности установить не только механизм явления, но и состав частиц. Разумеется, существенным препятствием является то обстоятельство, что количество выделяющихся частиц крайне незначительно и явление это может быть исследовано пока что только фотографическим методом. Необходимо накопить достаточно надежный экспериментальный материал, который дал бы разнообразную характеристику изучаемого явления.

В предыдущей работе (1) нами исследована кинетика выделения частиц; в данной работе автор поставил своей целью выяснить, каково вертикальное распределение фотографически-активных частиц с удалением от поверхности металла. В качестве метода исследования применялся воздушный клин. В горизонтальной плоскости располагается пластинка исследуемого металла, затем под некоторым углом устанавливается фотопластинка, обращенная своей эмульсией к активной поверхности металла. В различных опытах угол между металлом и фотопластинкой изменялся от 16 до 90°. Перед экспозицией металлическая пластинка зачищалась с помощью наждачного полотна для освобождения поверхности от слоя окисла, причем для обеспечения достаточной гладкости наждачное полотно закреплялось на поверхности зеркального стекла.

1. Влияние обработки поверхности. Прежде всего была выяснена роль обработки поверхности. Для этой цели 4 цинковые пластинки обрабатывались: 1) напильником, 2) мелкозернистым наждачным полотном, 3) крупнозернистым наждачным полотном и 4) 10% раствором серной кислоты. Разумеется, изображения от всех 4 цинковых пластинок получались на одной и той же фотопластинке. Этим соблюдались совершенно одинаковые условия экспозиции, температуры и проявления. Время экспозиции составляло 2 часа, температура во время экспозиции 80°, угол наклона фотопластинки к металлу 25°.

Полученные на фотопластинке изображения подвергались фотометрированию, результаты которого представлены на рис. 1. На оси абсцисс отложены расстояния  $h$  между металлом и фотопластинкой в миллиметрах, на оси ординат — соответствующие значения оптической плотности  $D$ .

Из рис. 1 видно, что оптическая плотность зависит от расстояния между металлом и фотопластинкой линейно. Такая зависимость воспроизводилась более чем на 100 графиках.

Графики на рис. 1 показывают, что угол наклона прямых не зависит от характера обработки цинковой пластинки. Различные расстояния прямых от начала координат объясняются тем, что различная обработка влияет на величину активной поверхности, которая, в свою очередь, обуславливает количество активных частиц, выделяющихся в единицу времени.

2. Действие разных металлов. После выяснения того, что способ зачистки металла не влияет на угол наклона прямых, мы перешли к исследованию зависимости почернения фотопластинки от расстояния для разных металлов. Исследованию подвергались: цинк, алюминий и магний, которые располагались на стеклянной пластинке в

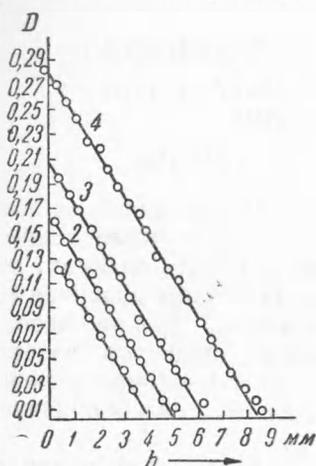


Рис. 1. Цинковая пластинка, экспозиция 2 часа,  $t = 80^\circ$ ,  $\alpha = 25^\circ$ . Обработка поверхности: 1 — напильником, 2 — мелкозернистым наждачным полотном, 3 — крупнозернистым наждачным полотном, 4 — 10%  $H_2SO_4$

горизонтальной плоскости. Фотопластинка устанавливалась в данном случае под углом  $19^\circ 30'$  к плоскости расположения металлов. Время экспозиции 2 часа, температура во время экспозиции  $65^\circ$ . Для наших опытов температура имеет существенное значение; проведение опытов при температурах выше комнатной диктуется степенью чувствительности данных фотопластинок к эффекту от металла, причем повышение температуры увеличивает чувствительность. С другой стороны, количество активных частиц, выделяемых металлом, зависит от температуры, как найдено нами, по экспоненциальному закону. Опыты производились в термостате и постоянство температуры соблюдалось с точностью порядка  $1-2^\circ$ . Мы пользовались фотопластинками «изоорто» чувствительностью 250 по X. и D.

Результаты фотометрирования представлены на рис. 2 в той же системе координат.

Как видно из рис. 2, для всех трех металлов получается совершенно одинаковый угол наклона прямых, что можно объяснить тем, что из разных металлов выделяются одинаковые частицы. Различное расположение графиков для разных металлов связано тому, что число частиц, выделенных разными металлами за время опыта, оказалось различным. Наибольшее количество частиц выделяет цинк, затем идет алюминий и наименьшее количество выделяет магний. Таким образом, указанное расположение не находится в соответствии с рядом напряжений (магний, алюминий, цинк).

3. Вертикальное распределение фотографически-активных частиц. Запишем уравнение прямой, представляющей зависимость плотности от расстояния, в виде

$$\frac{h}{h_0} + \frac{D}{D_0} = 1,$$

или

$$D = D_0 - \frac{D_0}{h_0} h, \quad (1)$$

где  $h_0$  — наибольшая дальность действия фотографически-активных частиц, оптическая плотность для такого расстояния равна нулю;  $D_0$  — наибольшее значение оптической плотности, которое соответствует нулевому расстоянию между металлом и фотопластинкой.

Запишем уравнение для прямолинейной части характеристической кривой фотослоя

$$D = \gamma \ln Et^p, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — фактор контрастности,  $E$  — интенсивность падающего света,  $t$  — время экспозиции,  $p$  — постоянная Шварцшильда.

Пусть на фотопластинку падает свет с некоторой средней частотой  $\nu$ , тогда  $E = nh\nu$ , где  $n$  — число фотонов, падающих на фотопластинку в единицу времени,  $h\nu$  — средняя энергия фотона. Тогда уравнение (2) можно переписать так

$$D = \gamma \ln nh\nu t^p. \quad (2a)$$

В рассматриваемых нами явлениях на фотопластинку падают не фотоны, а фотографически-активные частицы. Приписывая каждой частице некоторое среднее значение энергии, мы подставим в уравнение (2a) вместо энергии фотона  $h\nu$  среднее значение энергии фотографически-активной частицы  $a$ , где  $a$  — такое значение энергии, которое отвечает величине, необходимой для совершения элементарного фотохимического акта.

Что касается обоснованности применения характеристической кривой фотослоя, известной для действия света, к нашему случаю, то здесь мы пользуемся не вероятной аналогией, а исходим из полученного нами большого экспериментального материала, который убедительно показывает существование определенной характеристической кривой фотослоя для случая действия металлов, причем в этом последнем случае характеристическая кривая подобна световой и содержит прямолинейную часть, которая служит фотометрическим интервалом.

На основании изложенного, мы можем записать уравнение прямолинейной части характеристической кривой при действии металлов следующим образом

$$D = \gamma \ln nat^p, \quad (3)$$

(где  $n$  — число фотографически-активных частиц, попадающих на фотослой, находящийся на расстоянии  $h$  от поверхности металла), или

$$e^{D/\gamma} = nat^p, \quad (3a)$$

откуда

$$n = \frac{1}{at^p} e^{D/\gamma}. \quad (3b)$$

Подставив в (3b) значение  $D$  из уравнения (1), получим

$$n = \frac{1}{at^p} e^{\frac{D_0}{\gamma} - \frac{D_0}{\gamma h_0}} n,$$

или

$$n = n_0 e^{-\frac{D_0}{\gamma h_0} h}. \quad (4)$$

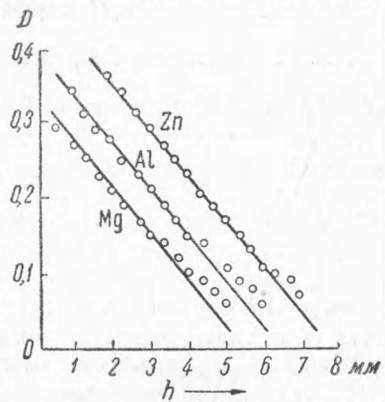


Рис. 2

где  $e^{D_0/\gamma at^p} = n_0$  — число частиц, падающих на фотопластинку при  $h = 0$ , т. е. в непосредственной близости от поверхности металла.  $n$  не должно зависеть от фактора контрастности и, действительно, не зависит от него, так как с увеличением  $\gamma$  пропорционально возрастает и максимальное значение оптической плотности  $D_0$ .

Таким образом, если исходить из того, что число попадающих на фотопластинку частиц всегда представляет определенную долю частиц, находящихся на данной высоте, то мы приходим к выводу, что число частиц с удалением от металла распределяется по экспоненциальному закону.

Одесский гидрометеорологический  
институт

Поступило  
15 VIII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Л. Ройх, ДАН, 63, № 2 (1948).