

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОИХ и Ф. Е. МАЗАЕВ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МАГНИЯ
И ЦИНКА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 II 1950)

Ряд металлов при наличии свежезачищенной поверхности обладает способностью воздействовать на фотопластинку подобно свету⁽¹⁾. Это воздействие следует приписать активным частицам неизвестного состава, которые выделяются из металлов при их окислении на воздухе. Мнения авторов по этому вопросу весьма разноречивы. Одни приписывают это воздействие парам металлам⁽¹⁾, другие — перекиси водорода⁽²⁾, третий — свету⁽³⁾. Имеющийся опытный материал заставляет нас притти к выводу, что эффект обязан выделению частиц, однако мы не располагаем достаточными основаниями, чтобы считать их перекисью водорода.

Рассматриваемый вопрос, несмотря на 50-летнюю давность исследования, насчитывает незначительное число работ и притом качественного характера. Один из нас⁽⁴⁾ исследовал кинетику выделения фотографически активных частиц металлами и пришел к выводу, что она подобна кинетике атмосферной коррозии, которая измерялась весовым методом. Отсюда был сделан вывод, что кинетика выделения фотографически активных частиц может служить характеристикой коррозионного процесса.

Настоящая работа посвящена вопросу о влиянии температуры на эмиссию фотографически активных частиц, выделяемых магнием и цинком при атмосферной коррозии. Авторы поставили перед собой задачу установить имеющуюся здесь закономерность.

Методика проведения опытов. Объектом исследования служили пластинки магния и цинка. Пластиинки цинка вырезались из одного куска, выплавленного из химически чистого покупного гранулированного металла. Образцы магния имели следующий состав: Mg 99,825%, Si 0,014%, Fe 0,040%, Al 0,013%.

Путем обработки пластинке размером $4 \times 2 \times 0,5$ см³ была придана плоская поверхность, чтобы она наилучшим образом совпала с поверхностью фотопластинки. С целью заблаговременного доведения металла и фотопластинки до исследуемой температуры их поменчали в термостат на 5 мин. Перед помещением металлической пластиинки в термостат поверхность ее сошлифовывалась наждачным полотном для освобождения от слоя окисла, дабы последующая зачистка, уже перед самой экспозицией, заняла возможно меньше времени и не привела к заметному охлаждению металла. После предварительного нагревания до заданной температуры поверхность образца зачищалась в течение 30 сек. для освобождения от слоя окисла, который мог появиться в течение 5-минутного нагревания, и металл немедленно ставился на

слюдяную диафрагму с окном $1 \times 1,5$ см², расположенную непосредственно на фотографической эмульсии. Толщина диафрагмы и, следовательно, расстояние между металлом и фотопластинкой были 0,06 мм. Слюда в качестве материала для диафрагмы была выбрана потому, что она не пропускает фотографически активных частиц. Время экспозиции составляло 10 мин. для каждой заданной температуры. Указанные условия строго соблюдались во всех проведенных опытах.

На результат наших измерений влияют два процесса, которые следует четко разделить: 1) влияние температуры на выделение фотографически активных частиц металлом и 2) влияние температуры на чувствительность фотографической эмульсии. Предметом настоящей работы является, собственно, первый вопрос, что же касается второго, то он возникает вследствие того, что фотопластинка помещается в термостат вместе с металлом.

Мы будем исходить из предположения, что температурная зависимость чувствительности эмульсии одинакова для любого из наших источников. Это предположение является основанием для использования света, интенсивность которого не связана с температурой термостата, в отличие от металла. При определенной интенсивности света лампочки накаливания, питавшейся аккумулятором, производилось экспонирование фотопластинки в течение 1/25 сек. при тех же температурах и в таких же условиях, какие имели место для металла.

Для каждой серии опытов использовались части одной и той же фотопластинки. Весь фотоматериал, полученный в результате данной серии, подвергался проявлению и другим операциям одновременно. Проявление длилось 8 мин. при температуре 18°. Полученные негативы фотометрировались фотометрической установкой с сернисто-серебряным вентильным фотоэлементом (производства Института физики АН УССР). Площадь фотометрирования равнялась 2×2 мм².

Результаты измерений. Измерения производились в интервале температур от -13° до $+100^{\circ}$. Колебания температуры для данной экспозиции не превышали $\pm 2^{\circ}$. Вначале было выполнено несколько серий для установления оптимальных условий, а затем уже на- чисто было проведено по две серии опытов для действия света и металла. Каждая точка кривой получалась как средняя из измерения 3 площадок зачерненной поверхности и вуали соответственно. На рис. 1 представлены результаты измерений для магния. Здесь D — значения оптической плотности почернения. Верхняя кривая представляет результат суммарного действия: 1) частиц, выделяющихся из поверхности металла, и 2) температурного воздействия на фотопластинку. Нижняя кривая представляет зависимость чувствительности применявшихся фотопластинок от температуры под действием света.

Аналогичные данные получены тем же методом для цинка; они представлены на рис. 2.

Любопытно наличие эффекта при -13° . Эффект при такой температуре может быть получен далеко не на всяких фотопластинках. В интервале от -13° до $+17^{\circ}$ влияние температуры на чувствительность фотографической эмульсии к свету едва сказывается.

Для более наглядного представления температурной зависимости

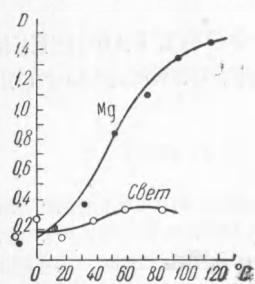


Рис. 1

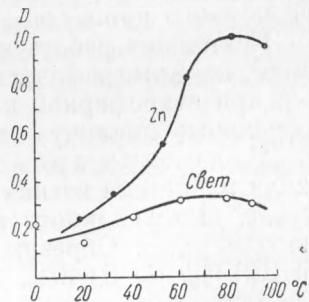


Рис. 2

фотографического эффекта металлов данные для металла и света подверглись следующей обработке. Из значений ординат кривых магния и цинка вычитались соответствующие значения кривой для света. Полученные разности откладывались затем на оси ординат, а на оси абсцисс — соответственно обратные значения абсолютной температуры. Таким образом, графики на рис. 3 показывают зависимость почернения фотопластинки от обратных значений абсолютной температуры магния и цинка, с учетом теплового влияния на чувствительность фотослоя.

Мы произвели также измерения и другим методом, дающим непосредственную зависимость фотографического эффекта металлов от температуры.

Для этой цели фотопластинка, находившаяся под металлом (эмulsionью вверх, к металлу), поддерживалась при постоянной температуре с помощью водяной струи, которая непрерывно омывала стекло фотопластинки в течение всего времени экспозиции, составляющего 10 мин. Температура струи была 18°. Постоянство температуры фотографического слоя контролировалось с помощью термопары, соединенной с зеркальным гальванометром. Цинк, находившийся над фотопластинкой на расстоянии 1,2 мм, заделывался в дно специально приспособленной ванны, заданная температура которой поддерживалась при помощи электрической спирали. Перед каждой экспозицией, которая соответствовала определенному значению температуры, цинковая пластина зачищалась на ждачном полотне для освобождения от слоя окисла.

Помещая под исследуемый металл различные части фотопластинки для различных температур, мы получали соответствующие почернения, которые затем фотометрировались. Этим непосредственным методом мы получили такую же зависимость почернения фотопластинки от температуры активной поверхности цинка, как и описанным выше методом, но разброс точек оказался несколько больше.

Обсуждение результатов. Прямые на рис. 3 не представляют собой непосредственных значений числа активных частиц, выделяющихся из металлов; здесь показано лишь изменение величины оптической плотности.

Количественная зависимость выделяемых металлом фотографически активных частиц от температуры может быть получена аналогично тому, как это было сделано в работе одного из нас⁽⁵⁾ при исследовании вертикального распределения фотографически активных частиц.

Приведенные на рис. 3 экспериментальные графики отвечают уравнению:

$$\frac{D}{D_0} + \frac{1/T}{1/T_0} = 1, \quad (1)$$

где D_0 — максимальное значение оптической плотности; $1/T_0$ — максимальное значение обратной величины абсолютной температуры металла, при котором оптическая плотность становится равной нулю; D — значение оптической плотности, отвечающей обратному значению абсолютной температуры $1/T$.

Уравнение прямолинейной части характеристической кривой фотослоя при действии металла может быть записано следующим образом:

$$D = \gamma (\ln nt - \ln n_i t_i), \quad (2)$$

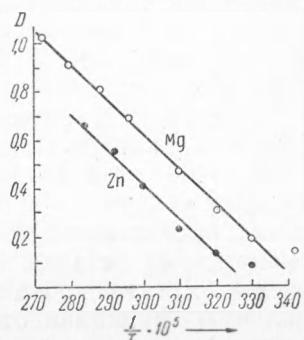


Рис. 3

где n — число частиц, падающих на единицу площади фотопластиинки в единицу времени; n_i — аналогичное число частиц, которое соответствует точке пересечения прямолинейной части характеристической кривой фотослоя с осью абсцисс (в работе⁽⁵⁾ член $-\ln n_i t_i$ не был учтен); t и t_i — соответствующие значения времени экспозиции. Постоянную Шварцшильда p принимаем равной единице.

Из уравнения (2) получаем

$$n = \frac{n_i t_i e^{D_0/\gamma}}{t}. \quad (3)$$

Подставив значение D из уравнения (1) в уравнение (3), найдем:

$$n = \frac{n_i t_i e^{D_0/\gamma}}{t} e^{-\frac{D_0 T_0}{\gamma T}} \quad (4)$$

Обозначим множитель $\frac{n_i t_i e^{D_0/\gamma}}{t}$ через A ; тогда уравнение (4) примет вид

$$n = A e^{-\frac{D_0 T_0}{\gamma T}}. \quad (5)$$

Из того, что оптическая плотность прямо пропорциональна коэффициенту контрастности γ , следует, что отношение D_0/γ является величиной постоянной и от свойств фотоматериала не зависит. Таким образом, если исходить из того, что число частиц, падающих на фотопластинку, представляет собою всегда определенную долю частиц, выделяющихся из металла, мы приедем к выводу, что число частиц, покидающих металл при атмосферной коррозии, представляет экспоненциальную функцию от температуры. Эта зависимость напоминает известную формулу

$$N = N_0 e^{-Q/RT}, \quad (6)$$

где N_0 — общее число столкновений, N — число эффективных столкновений, Q — энергия активации граммолекулы. Сопоставление (5) с формулой (6) указывает на возможность определения энергии активации фотографически действующих частиц.

Следует отметить, что Т. Н. Крыловой⁽⁶⁾ в лаборатории ГОИ была исследована поляриметрическим методом зависимость толщины оксидной пленки от температуры для алюминия, хрома, никеля, железа, меди, причем получена экспоненциальная функция. Исследования Т. Н. Крыловой производились в интервале от десятков градусов до 500°, главным образом, в пределах сотен градусов Цельсия. Сравнение полученных нами данных с результатами Т. Н. Крыловой подтверждает, что выделение фотографически активных частиц обязано коррозии металлов, и указывает на простоту и относительно высокую чувствительность фотографического метода исследования.

Поступило
21 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Colson, C. R., 123, 49 (1896). ² W. Russell, Proc. Roy. Soc., 64, 403 (1899).
- ³ А. А. Ульянов, Тр. совещ. по вопросам коррозии, 7—10 мая 1938 г. ⁴ И. Л. Ройх, ДАН, 63, № 2 (1948). ⁵ И. Л. Ройх, ДАН, 70, № 2 (1950). ⁶ Т. Н. Крылова, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 89 (1938).