

25000
620.193
А39

Г. В. АКИМОВ

ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

31

ДЕП

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Г. В. АКИМОВ

Член-корреспондент АН СССР

ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
КОРРОЗИИ
МЕТАЛЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1945 Ленинград

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧ.-ТЕХНИЧЕС-
КАЯ БИБЛИОТЕКА
БССР

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга по методике коррозионных испытаний и исследований, как вам кажется, нужна советской промышленности. Учитывая большое число коррозионных лабораторий в научно-исследовательских институтах, вузах и на предприятиях, можно считать, что попытка подытожить материалы по коррозионной методике послужит к более правильному и единообразному ее применению, а также к использованию более современных и эффективных методов.

Мы не стремились к исчерпывающей полноте и не имели намерения описать все существующие методы. Методика коррозионных испытаний и исследований столь разнообразна и применялась в таком большом числе самых различных вариантов, что полная, хотя бы и краткая сводка, конечно, потребовала бы очень большого объема книги. Нам кажется, что для практических потребностей лабораторий это и не представляется необходимым. Нужно, чтобы не были упущены основные, наиболее важные практические методы и такие детали, от которых иногда зависит успех в применении того или иного метода.

Часть этой книги была написана задолго до войны. Война, однако, поставила перед коррозионной наукой новые задачи, и эти задачи, конечно, нельзя было оставить без внимания. В области методики сюда относятся разработка упрощенных и ускоренных методов испытаний.

Многие лаборатории не работают с теми удобствами и с тем богатством оборудования, которые были характерными чертами лабораторий советских предприятий и научно-исследовательских организаций до войны. Нужно было показать методы более простые, не требующие сколько-нибудь сложной аппаратуры. Еще более остро стоит вопрос об ускоренных испытаниях. Контроль огромных партий военной продукции требует быстрых коррозионных испытаний, которые не задерживали бы выпуска и вместе с тем гарантировали надлежащее качество материала или защитных слоев. Кроме того, нужно уметь быстро проверять новые материалы и новые методы защиты металлических изделий от коррозии, преследуя ту же цель — с максимальной экономией средств и с максимальной быстротой выпускать объекты вооружения для фронта. Несмотря на большие трудности, мы попытались все же отметить наиболее рациональные ускоренные методы, области их применения и возможности быстрой их разработки, хотя бы и с некоторым техническим риском.

В этой книге почти не затрагивается вопрос о коррозионных испытаниях лаков и красок. Эта специальная область тесно связана с определением разнообразных физико-химических свойств лаков и красок и лакокрасочных слоев, и мы отсылаем читателя к специальным руководствам по этому вопросу.

В качестве введения мы решили написать краткий обзор состояния теории коррозии. Глава о химической коррозии действительно получилась довольно краткой. Однако в процессе работы главы, посвященные электрохимической коррозии, сильно разрослись, так что теоретическое введение превратилось в самостоятельную часть.

Несмотря на большой объем теоретической части, мы стремились изложить ее возможно более популярно (памятуя, что мы пишем не для специалистов-электрохимиков, а для коррозионистов-практиков). Поэтому здесь автор предпочитает получить упрек в недостаточной строгости, чем остаться непонятым.

Автору кажется полезным объединение в одной книге основ теории и методики. Действительно, по-настоящему можно проникнуть в суть системы методов данной науки только при серьезном ознакомлении с теорией. Иначе методы будут казаться только набором рецептов и мало понятных правил.

И в теоретической и в методической части главное внимание уделено электрохимической коррозии. Это объясняется как личными интересами автора, так и тем, что вопрос о теории химической коррозии детально разбирается в прекрасной книге Эванса, недавно вышедшей в русском переводе. Между тем, книги, в которой теория электрохимической коррозии была бы изложена достаточно подробно и с современной точки зрения, пока еще нет.

В теоретической части этой книги проводятся следующие основные идеи:

1. Вопросы коррозии металлов нужно рассматривать с точки зрения кинетики. Многие процессы оказываются термодинамически возможными, но идут со столь малой скоростью, что практически их значением можно пренебречь, другие же, наоборот, обнаруживают очень большую скорость. Поэтому главная задача состоит не в том, чтобы показать, возможен или невозможен термодинамически данный коррозионный процесс, а в том, чтобы установить, какова будет его реальная скорость в данных условиях.

2. Процессы коррозии в электролитах — преимущественно процессы электрохимические. Это значит, что процессы превращения металла в продукты коррозии сопровождаются передвижением электронов от одного участка металла к другому. Отсюда — рассмотрение явлений коррозии в электролитах на основе теории микроэлементов.

3. Скорость и распределение коррозии часто в большой степени зависят от свойств пленок, образующихся на металле при действии кислорода воздуха, а также от свойств продуктов коррозии, способных в некоторых условиях образовать прочные защитные пленки. Поэтому в области химической и электрохимической коррозии должно быть уделено достаточное внимание тем первичным и вторичным процессам, которые приводят (или не приводят) к возникновению защитных пленок, а также структуре и свойствам пленок.

Эта книга предназначена, прежде всего, для производственников — работников заводских лабораторий, технологов и контролеров цехов. Подготовка, необходимая для пользования этой книгой, сводится к элементарным сведениям по физико-химии в объеме обычной программы наших вузов.

Мы не собирались приводить в книге исчерпывающую сводку по литературе предмета. Ссылки даны только в случаях крайней необходимости. Литература, приведенная в каждой главе, представляет рекомендуемый список наиболее важных работ, большей частью доступных для заводского работника.

Значительная часть книги составлена на основании собственных работ автора и его учеников и сотрудников в лаборатории физики металлов ВИАМ, лаборатории коррозии сплавов КЭИН АН СССР и лаборатории коррозии Московского института цветных металлов. Здесь особенно ценной оказалась помощь Н. Д. Томашева, Г. Б. Кларк, З. А. Вруцевич, В. П. Батракова, А. А. Ульянова, А. В. Турковской, И. Л. Розенфельда, А. И. Голубева.

Н. Д. Томашеву и Б. Н. Кабанову автор очень признателен за просмотр ряда глав книги и за ценную дискуссию по некоторым вопросам.

Е. Н. Палеолог автор приносит благодарность за помощь при подготовке книги к печати и чтение корректур.

Часть первая

ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Классификация коррозии

Разрушение металлов под действием окружающей среды носит название коррозии металлов.

Процессы коррозии представляют химические или электрохимические гетерогенные реакции на границе металл—среда. Таким образом, коррозия имеет характер поверхностного разрушения металла.

Если понимать под окислением обширную группу химических реакций, связанных с отнятием электрона от окисляемого вещества, то коррозионные процессы можно толковать и как процессы окисления металлов.

По физико-химическому характеру коррозионные процессы можно разделить на две большие группы:

1. Химическая коррозия.
2. Электрохимическая коррозия.

К первой группе относятся процессы непосредственного химического взаимодействия между металлом и средой. Примером этого типа коррозии может служить окисление железа в воздухе при высоких температурах (образование окалины).

Вторую группу составляют коррозионные процессы, в основе которых лежат электрохимические реакции. Существенным признаком этих процессов является наличие, наряду с разрушением металла, электрического тока, т. е. передвижения электронов от одного участка металла к другому. При этом вовсе не обязательно подводить ток к металлу от постороннего источника; электрический ток может возникнуть и большею частью возникает в ходе самого коррозионного процесса.

Примером электрохимической коррозии являются многочисленные практически важные явления коррозии железа, алюминия, цинка и других металлов в воде, растворах кислот, щелочей и солей, коррозия в почве.

Вообще, когда средой является электролит, преимущественно идут электрохимические коррозионные процессы. Коррозия металлов во влажном воздухе (атмосферная коррозия) также относится к группе электрохимических коррозионных процессов, так как процесс коррозии идет в тонкой пленке влаги (электролита), осаждающейся на металле из воздуха.

Таким образом, по характеру процесса и коррозионной среды можно составить следующую основную классификацию коррозионных процессов.

Химическая коррозия
Газовая коррозия
Жидкостная коррозия (преимущественно в неэлектролитах)

Электрохимическая коррозия
Жидкостная коррозия (в электролитах)
Влажная (или атмосферная) коррозия (в пленке влаги)
Почвенная коррозия (в почве).

Характеризуя отношение металла к действию внешней среды, говорят о коррозионной или химической стойкости металла. Всегда, следует иметь

в виду относительный характер этого понятия. Металлы, коррозионно стойкие в одних условиях, нестойки в других. Например, алюминий устойчив во влажном воздухе и мало устойчив в растворе NaCl . Нержавеющая сталь не корродирует в среде, содержащей окислители (например, азотную кислоту), и оказывается мало химически стойкой в растворах H_2SO_4 или HCl . Вообще весьма химически неустойчивый магний устойчив в щелочах. Даже такой коррозионно стойкий металл, как платина, нестойк в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ и в некоторых других средах. Больше того, металл может быть химически стоек в данном растворе при одних условиях концентрации, температуры, давления и нестойк при других. Например, медь очень слабо корродирует в разведенной серной кислоте при комнатной температуре и быстро разрушается при высоких концентрациях этой кислоты и при высокой температуре. Есть много и обратных примеров. Так, железо коррозионно нестойко в разбавленной азотной кислоте, но весьма устойчиво при высокой концентрации кислоты. Железо переходит при этом, как говорят, в пассивное состояние. Таким образом, характеризуя коррозионное поведение данного металла, всегда надо учитывать условия коррозии, т. е. химическую природу внешней среды, концентрацию, температуру и ряд других факторов.

Термин „коррозия“ относится не только к самому процессу взаимодействия между металлом и коррозионной средой, но и к результату этого взаимодействия, т. е. коррозионному разрушению. Так, говорят: „металл подвергся сильной коррозии“, или „на изделии обнаружена коррозия“, или „металл сильно прокорродировал“.

Коррозионные разрушения на металле в большинстве случаев обнаруживаются довольно легко. Если продукты коррозии остаются хотя бы частично на металле, то по их виду и расположению можно судить о характере и интенсивности коррозионного процесса. Например, легко обнаруживается ржавчина на железе, белые продукты коррозии (Al_2O_3) на алюминии, бурые или зеленые продукты коррозии на меди и т. д. После удаления продуктов коррозии с металла можно заметить, что поверхность металла имеет изъеденный, шероховатый вид. Впрочем, нередки случаи, когда и после коррозии поверхность металла остается довольно гладкой, например при действии многих кислот на железо.

Практически очень важно не только количественное выражение скорости коррозионного процесса, но и указание на характер коррозии, т. е. на ее распределение по поверхности корродирующего металла.

Можно следующим образом классифицировать основные типы коррозионных разрушений:

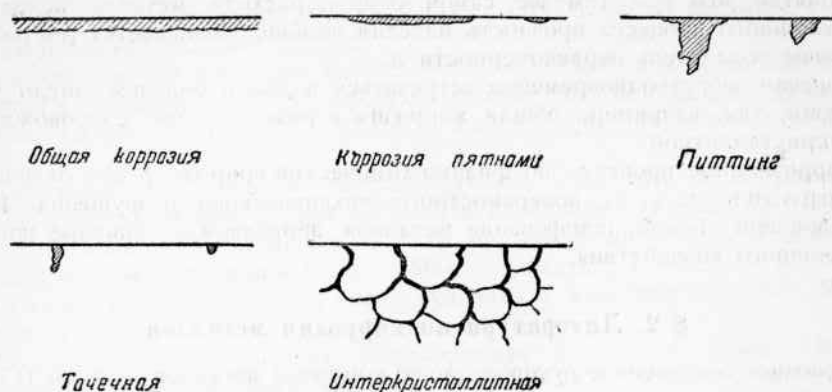
Общая коррозия (равномерная)	Местная коррозия (неравномерная)
	1. Пятнами
	2. Питтинг
	3. Точечная
	4. Интеркристаллитная
	5. Экстрагивная

На фиг. 1 схематически показаны в разрезе основные типы коррозионных разрушений.

Как мы видим, для первых трех видов местной коррозии разница лишь в степени сосредоточенности (неравномерности) коррозии. Точечная коррозия — тот же питтинг, но малого диаметра — порядка 0,2—1 мм.

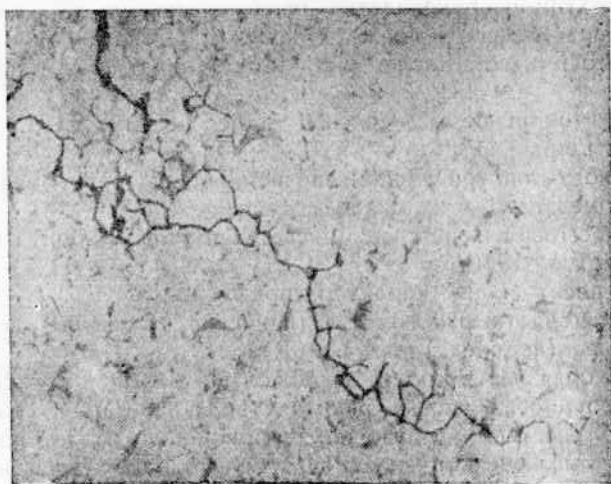
Интеркристаллитная коррозия представляет особый тип коррозии, когда действию внешней среды подвергаются главным образом границы между кристаллитами (зернами) металла. Коррозия как бы идет в глубь металла, про-

двигаясь по межкристаллитным границам. Этот вид коррозии, конечно, очень опасен, так как в результате коррозии связь между зернами металла и механические свойства металла резко понижаются. На фиг. 2 изображен случай интеркристаллитной коррозии.



Фиг. 1. Основные типы коррозионных разрушений — заштрихована разрушенная коррозией часть металла (Акимов)

Экстрагивная коррозия также представляет особый вид коррозии. С такого рода коррозионным разрушением приходится встречаться лишь в том случае, когда материал является твердым раствором. При экстрагивной кор-



Фиг. 2. Интеркристаллитная коррозия железа — котельный лист

розии из твердого раствора удаляется только одна составляющая сплава. Примером коррозии этого типа может служить так называемое обесцинкование латуней. В процессе коррозии из латуни (твердый раствор цинка в меди) удаляется цинк; при этом сильно ухудшаются механические свойства металла, и на изделии легко образуются трещины.

Вообще местная коррозия гораздо опаснее общей, и тем в большей степени, чем выше степень неравномерности коррозии. Грубо оценивают

степень неравномерности коррозии n , относя площадь, свободную от коррозионных поражений, к площади, захваченной коррозией (например, 5:1 или 10:1), или же выражая в процентах прокорродировавшую площадь от общей площади изделия или образца.

Понятно, что при том же самом общем расходе металла вследствие коррозионного процесса прочность изделия вообще уменьшается тем больше, чем выше показатель неравномерности n .

Конечно, могут одновременно встречаться и два и большее число типов коррозии; так, например, общая коррозия в ряде случаев сопровождается интеркристаллитной.

Коррозионные процессы по физико-химической природе резко отличаются от эрозии, т. е. от поверхностного механического разрушения. Износ металлов при трении, шлифование металлов абразивом — типичные примеры эрозионного воздействия.

§ 2. Литература по коррозии металлов

Основное современное руководство по коррозии металлов — Эванс (Evans), *Коррозия, пассивность и защита металлов*, перевод с 1-го английского издания 1937 г., Металлургиздат, М. 1941.

В этой книге приведен огромный материал по теории химической и электрохимической коррозии металлов, а также обширные и прекрасно обработанные сведения по различным вопросам практики борьбы с коррозией.

Хорошим, но несколько устаревшим руководством является также Спеллер (Speller), *Коррозия железа*, перевод с 1-го американского издания 1926 г., ОНТИ, 1936. Есть 2-е дополненное американское издание 1935 г.

Большое трехтомное руководство ряда авторов на немецком языке, под редакцией Бауера (Bauer), Кренке (Kröhnke) и Мазинга (MasIng), носит название *Die Korrosion metallischer Werkstoffe* «Коррозия металлических материалов».

В. I. *Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen*. Коррозия железа и его сплавов, Leipzig, 1936.

В. II. *Die Korrosion von Nicht Eisen metallen und deren Legierungen*. Коррозия цветных металлов и их сплавов, Leipzig, 1938.

В. III. *Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe*. Защита металлических материалов, Leipzig, 1940.

Эти книги носят скорее характер справочника.

Теоретическая часть руководства (написана Мазингом) весьма слаба и никакого интереса не представляет.

Первая и вторая части содержат довольно большой фактический материал; однако во многих частях руководства, повидимому, сознательно преуменьшена роль советских, английских и американских авторов.

Третья часть является компиляцией в большинстве своем неудачных, поверхностных и мало содержательных обзоров по различным методам защиты.

Книга американских авторов: Мак-Кей и Вортингтон (Mc Kay and Worthington), *Сопrotивление коррозии металлов и сплавов*, *Corrosion Resistance of Metals and Alloys*, 1936, содержит довольно большой материал по химической стойкости металлических материалов; теоретическая часть книги очень слаба.

Книга проф. Крениг, *Коррозия металлов*, ГОНТИ, 2-е изд., 1938, представляет обзорную монографию по теории коррозии, химической стойкости металлов и методам защиты.

Сборник переводных статей под редакцией автора, «Электрохимическая теория коррозии», ОНТИ, 1938, содержит ряд крупных работ различных авторов по теории коррозии. В этом сборнике следует отметить превосход-

ный обзор состояния электрохимической теории коррозии, составленный Страуманисом.

Некоторые сведения об естественных и искусственных защитных пленках можно найти в книге Хеджес (Hedges) „Защитные пленки на металлах“. Перевод с 1-го английского издания 1931 г., ОНТИ, 1934. Есть 2-е английское дополненное издание 1938 г.

Вопросы газовой коррозии жаростойких металлических материалов разбираются в немецкой книге Гессенбрух (Hessenbruch), *Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen*, Т. 1, *Zunderfeste Legierungen*, Жаростойкие сплавы, Berlin, 1940.

Многочисленные данные по металловедению, технологии и коррозионной стойкости нержавеющих сталей собраны в следующих книгах:

Тум (Thum), Справочная книга по нержавеющей стали. Перевод со 2-го американского издания 1935 г., Металлургиздат, 1940.

Химушин, Нержавеющие, кислотоупорные и жароупорные стали, Металлургиздат, 1940.

Монипенни (Monipenny), Нержавеющее железо и сталь. Перевод с 1-го английского издания 1926 г., ОНТИ, 1932. Есть 2-е значительно переработанное и дополненное английское издание 1931 г.

Хороший общий обзор современных методов защиты дает американская книга Бернс (Burns) и Шу (Schuh), *Protective Coatings for Metals*. Защитные покрытия для металлов, New-York, 1939.

Вопросы защиты от коррозии в авиации разбираются в хорошей книге Кренниг и Амбарцумян, *Коррозия металлов в авиации*, Оборонгиз, 1941.

В книге Введенского, *Коррозия судов*, 1940, излагаются некоторые данные о морской коррозии.

До второй мировой войны работы по теории и практике борьбы с коррозией печатались, главным образом, в следующих журналах:

На русском языке:

1. Журнал физической химии.
2. Журнал прикладной химии.
3. Коррозия и борьба с ней.

На английском языке:

1. Transactions of American Electrochemical Society (амер.).
2. Transactions of Faraday Society (англ.).
3. Journal of Institute for Metals (англ.).
4. Journal of Iron and Steel Institute (англ.).
5. Metal Industrie (New-York) (амер.).
6. Proceedings of American Society for Testing Materials (амер.).

На немецком языке:

1. Korrosion und Metallschutz.
2. Z. für Electrochemie.
3. Z. für Metallkunde.

На французском языке:

1. Revue de Metallurgie.
2. Corrosion, Metaux et Alliages.

Глава I

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ И УЧЕНИЕ О ЗАЩИТНОЙ ПЛЕНКЕ

§ 1. Химическая коррозия

Почти все технически важные металлы — железо, медь, алюминий, цинк и др., а также их сплавы могут корродировать уже в обычном влажном воздухе, не говоря о более энергичных в коррозионном отношении средах, таких, как растворы солей, кислот и т. д.

Это следует уже из того, что реакции соединения всех этих металлов с кислородом имеют положительный тепловой эффект и, следовательно, термодинамически возможны. Между тем, кислород имеется в достаточном количестве и в воздухе и в виде раствора в большинстве практически важных жидких сред (пресная и морская вода, почва, растворы солей и кислот и т. д.).

Однако мы хорошо знаем, что скорость коррозии для одного и того же металла в разных средах может быть весьма различна. Так, например, алюминий во влажном воздухе остается без изменений многие годы, но быстро разрушается в растворах NaOH, HCl или в морской воде.

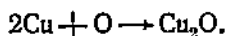
Многие металлы, несмотря на то, что для всех них коррозия принципиально возможна в данных условиях, опять-таки обнаруживают совершенно различные реальные скорости коррозии; например, свинец почти не разрушается в растворе серной кислоты, тогда как цинк или железо корродирует в этом растворе весьма быстро. Более того, один и тот же металл в одних и тех же условиях, в зависимости от степени чистоты, может показывать совершенно различную химическую стойкость. Хорошо известно, что в растворе кислоты загрязненный цинк корродирует в сотни и тысячи раз быстрее, чем очень чистые образцы цинка.

Таким образом, в области коррозии металлов нас не столько интересует установление принципиальной (термодинамической) возможности того или иного коррозионного процесса, сколько вопрос о том, каковы реальные скорости коррозионных процессов и какими физико-химическими факторами они определяются.

Не менее практически важно и рассмотрение вопроса о распределении коррозионных поражений на поверхности металла.

Сначала мы обратимся к более простым случаям химической коррозии и постараемся установить закономерности, определяющие скорость коррозионного процесса. Рассмотрим случай окисления меди в воздухе при температурах порядка 500—800°. Положим, что непосредственно перед опытом поверхность медного образца тщательно шлифована и очищена от всякого рода загрязнений.

Реакцию окисления меди кислородом воздуха можно представить в виде уравнения



В самый первый момент взаимодействия газа и металла молекулы кислорода адсорбируются на поверхности металла и одновременно распадаются

на отдельные атомы. Вслед за этим происходит соединение атомов кислорода и атомов меди и возникает первый мономолекулярный слой закиси меди на поверхности металла. Если бы этот слой был непроницаем для молекул кислорода и атомов меди, то реакция полностью прекратилась бы, так как теперь медь и воздух разделены мономолекулярной пленкой закиси меди. Как показывает опыт, не только мономолекулярная пленка, но и гораздо более толстые пленки закиси меди представляют еще довольно слабое препятствие для прохождения атомов, и процесс окисления меди может продолжаться. Возникает вопрос, каков же механизм взаимодействия меди и кислорода при наличии на поверхности металла пленки закиси меди.

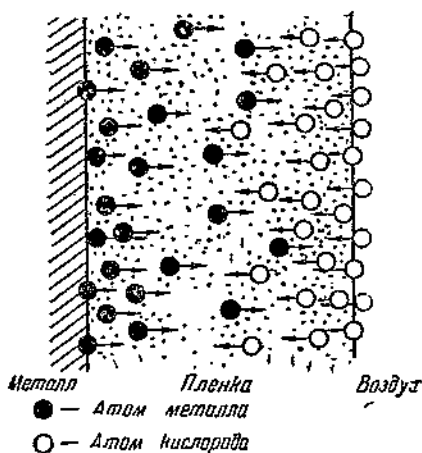
Во-первых, можно представить себе, что молекулы кислорода, адсорбируясь на внешней поверхности и распавшись на атомы, внедряются в пространственную решетку окисла и образуют твердый раствор кислорода в Cu_2O . Постепенно атомы кислорода передвигаются в глубь решетки окисла и, наконец, достигают атомов меди и окисляют их. Таким образом происходит диффузия атомов кислорода в решетке окисла от внешней границы пленки ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{воздух}$) к внутренней ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$).

Можно высказать и другое предположение и считать, что атомы меди растворяются в закиси меди, образуя твердый раствор, и дальше диффундируют от внутренней поверхности пленки к внешней. На внешней поверхности пленки атомы меди окисляются атомами кислорода, образуя Cu_2O .

Наконец, возможен еще один путь движения кислорода к металлу. Хорошо известно, что реальные металлы не представляют идеальных пространственных решеток, и поэтому вполне основательно предположить, что и пленка окисла будет отражать это несовершенство металла. Если представить себе, что возникающая на меди пленка закиси не идеальна, а пронизана сетью пор, трещин, включений, то атомы кислорода могут двигаться по этим слабым участкам пленки и в конце концов достигать поверхности металла. Возможна, следовательно, и диффузия кислорода через поры и трещины пленки.

Таким образом, мы приходим к представлению о возможности двухсторонней диффузии: из внешней среды через пленку окисла к внутренней ее поверхности двигаются атомы кислорода или путем диффузии через пространственную решетку окисла, или через слабые места в пленке; из металла через пространственную решетку пленки к внешней поверхности двигаются атомы металла. Если оба эти процесса имеют место, то встреча атомов кислорода и металла может быть где-то во внутренней части пленки (фиг. 3 и 4). Если двигаются только кислородные атомы, то пленка растет вглубь — на границе $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, если двигаются только атомы металла — пленка растет наружу, т. е. на внешней границе $\text{Cu}_2\text{O}/\text{воздух}$ (фиг. 4).

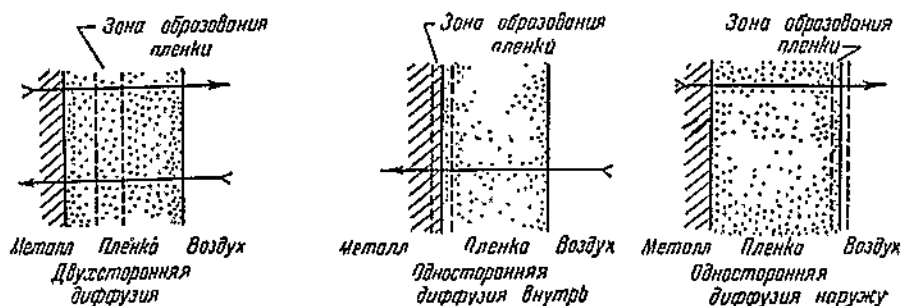
В ряде случаев удалось экспериментально показать наличие двухсторонней диффузии [3]. Так, например, при окислении легированных сталей в воздухе при высоких температурах внутренние слои окалены сильно обогащаются некоторыми легирующими элементами, например хромом, кремнием. Это возможно лишь в том случае, если наравне с проникновением атомов



Фиг. 3. Схема двухсторонней диффузии через пленку. Стрелки указывают направление движения атомов (Акимов)

кислорода через пленку окислов вглубь, атомы металла движутся через пленку в противоположном направлении, т. е. наружу. Если атомы хрома и других легирующих элементов в сплаве диффундируют через пленку медленнее, чем атомы железа, то и произойдет наблюдаемое обогащение внутренних частей окисла легирующим элементом. Есть еще ряд других доказательств наличия двухсторонней диффузии.

Мы уже отметили, что очень тонкие пленки, состоящие из небольшого числа молекулярных слоев окисла на меди, представляют еще небольшое препятствие для диффузии атомов кислорода и металла через пленку.



Фиг. 4. Положение зоны образования пленки в зависимости от направления диффузии (Акимов)

Однако по мере дальнейшего увеличения толщины пленки атомам все труднее преодолевать путь через пленку; начинают проявляться защитные свойства пленки. Понятно, что чем более защитной является пленка, т. е. чем большее препятствие представляет она для диффузии, тем медленнее будет идти процесс превращения металла в вещество пленки. Следует обратить особенное внимание на это своеобразие процесса химической коррозии.

Продукты взаимодействия металла и внешней среды остаются на металле в виде защитной пленки. Чем дальше продвинулся коррозионный процесс, тем, следовательно, больше получилось продуктов коррозии и тем толще защитная пленка, состоящая из этих продуктов, тем в большей степени будет она тормозить коррозионный процесс. Таким образом, если продукты коррозии остаются на металле в виде пленки и если пленка обладает некоторыми защитными свойствами, т. е. препятствует диффузии, то процесс коррозии будет идти с самоторможением. Процесс коррозии сам создает причину своего замедления — защитную пленку.

§ 2. Скорость процесса химической коррозии

Итак, скорость процесса химической коррозии теснейшим образом связана с диффузией атомов действующего реагента внешней среды и атомов металла через защитную пленку. Скорость процесса диффузии через пленку может быть представлена в виде следующего уравнения;

$$\frac{ds}{dt} = -D \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot e^{-\frac{b}{x}}, \quad (1)$$

где ds — элемент количества продиффундировавшего вещества через 1 см² пленки, dt — элемент времени, D — константа, которая для данных условий может быть названа коэффициентом диффузии данного вещества через пленку, или сокращенно коэффициентом диффузии пленки, x — толщина пленки, $\frac{dc}{dx}$ —

градиент концентрации диффундирующего вещества, т. е. изменение концентрации на единицу толщины пленки, e — основание натуральных логарифмов, b — константа, T — абсолютная температура.

Из этого уравнения следует, что чем больше коэффициент диффузии D , градиент концентрации $\frac{dc}{dx}$ и чем выше температура T , тем больше скорость диффузии и тем скорее, следовательно, идет процесс химической коррозии. Чем толще пленка x , тем меньше скорость диффузии и, соответственно, скорость коррозионного процесса.

Если обозначить скорость химической коррозии через $K_{\text{хим}}$, то

$$K_{\text{хим}} = U \frac{ds}{dt},$$

где U — коэффициент пропорциональности.

Весьма важная для нас величина — коэффициент диффузии через пленку D — зависит от ряда факторов и прежде всего от сплошности пленки. Если возникающая пленка не сплошная, а представляет только отдельные участки пленки на металле, или если пленка пронизана сетью больших трещин и пустот, то такая пленка, конечно, будет обладать слабыми защитными свойствами и коэффициент диффузии будет весьма высок.

На некоторых металлах вообще не может образоваться сплошной защитной пленки [2]. Это относится к тому случаю, когда молекулярный объем материала пленки (например, окисла) меньше, чем атомный объем металла, на котором возникает пленка.

Обозначим молекулярный объем пленки $V_{\text{Мпл}}$, атомный объем металла $V_{\text{Амет}}$, молекулярный вес материала пленки $M_{\text{пл}}$, атомный вес металла $A_{\text{мет}}$, плотность пленки $\gamma_{\text{пл}}$, плотность металла $\gamma_{\text{мет}}$.

Тогда

$$V_{\text{Мпл}} = \frac{M_{\text{пл}}}{\gamma_{\text{пл}}} \quad \text{и} \quad V_{\text{Амет}} = \frac{A_{\text{мет}}}{\gamma_{\text{мет}}};$$

$$V_{\text{Мпл}} : V_{\text{Амет}} = \frac{M_{\text{пл}} \gamma_{\text{мет}}}{\gamma_{\text{пл}} A_{\text{мет}}} \quad (2)$$

Если отношение (2) меньше единицы, то вообще на металле не может возникнуть сплошной пленки. Если отношение (2) больше единицы, то возникновение сплошной пленки на металле возможно. Это условие, известное под именем соотношения Пиллинга и Бедворса, имеет приближенный и только принципиальный характер. Если даже условие Пиллинга и Бедворса выполнено, т. е. $V_{\text{Мпл}}/V_{\text{Амет}}$ больше 1, то пленка может быть сплошной, но это еще не значит, что в реальных условиях пленка обязательно будет сплошной, так как могут действовать и другие факторы, нарушающие сплошность пленки.

В табл. 1 даны значения отношений $V_{\text{Мпл}}/V_{\text{Амет}}$ для окислов металлов, т. е. для условий газовой коррозии в кислороде или воздухе. Из этих данных следует, что металлы щелочной и щелочноземельной групп не могут образовывать сплошных пленок при окислении в атмосфере кислорода, т. е. когда материалом защитных пленок являются окислы.

Следует иметь в виду, что само значение соотношения $V_{\text{Мпл}}/V_{\text{Амет}}$ еще никак не характеризует защитных свойств реально получающегося окисла и его сопротивления диффузии; важно только, больше или меньше единицы эта величина.

Обратимся теперь к изменению скорости диффузии, а следовательно, и химической коррозии в зависимости от утолщения пленки с течением коррозионного процесса во времени [1, 2, 4]. Будем исходить из того,

Таблица 1

Значения соотношения Пиллинга и Бадворса для оксидов металлов

Металл	Оксид	$\frac{V_{M_{пл}}}{V_{A_{мет}}}$
Металлы, не могущие образовать сплошных окисных пленок		
Калий	K_2O	0.41
Натрий	Na_2O	0.57
Кальций	CaO	0.64
Барий	BaO	0.74
Магний	MgO	0.79
Металлы, способные образовать сплошные окисные пленки		
Кадмий	CdO	1.21
Алюминий	Al_2O_3	1.24
Свинец	PbO	1.29
Олово	SnO_2	1.34
Цинк	ZnO	1.57
Никель	NiO	1.60
Медь	Cu_2O	1.71
Хром	Cr_2O_3	2.03
Железо	Fe_2O_3	2.16
Вольфрам	WO_3	3.59

что физико-химические свойства самого материала пленки остаются неизменными за все рассматриваемое время процесса. Из уравнения (1) следует, что скорость диффузии в каждый данный момент времени обратно пропорциональна толщине защитной пленки. Тогда мы можем написать

$$\frac{ds}{dt} = K' \cdot \frac{1}{x}, \quad (3)$$

где K' — константа.

Но количество продиффундировавших через пленку атомов пропорционально толщине пленки, так как эти атомы идут на построение пленки. Тогда мы можем заменить уравнение (3) таким:

$$\frac{dx}{dt} = K'' \cdot \frac{1}{x}. \quad (4)$$

Интегрируя это выражение, получим уравнение параболы

$$x^2 = K''t + A. \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5) K' , K'' и A — константы.

Однако выведенное уравнение обладает существенным недостатком. Положим, что пленка очень тонка, т. е. примем $x \rightarrow 0$, тогда $\frac{dx}{dt} \rightarrow \infty$. Этот вывод противоречит положениям химической кинетики. Скорость процесса коррозии не может быть бесконечно большой даже и в отсутствии пленки. Повидимому, уравнение (5) пригодно только для не очень малых толщин пленок. Можно вывести уравнение, свободное от указанного выше недостатка [1]. Положим, что скорость процесса коррозии при малых толщинах пленки определяется законами химической кинетики, при больших — законами диффузии.

Для простоты вывода рассмотрим случай односторонней диффузии: например, будем считать, что к поверхности металла через пленку диффундирует

кислород, который окисляет металл, и возникающие окислы создают защитную пленку. Пусть концентрация кислорода у внешней поверхности пленки будет C_0 , а у внутренней металл пленка — C_1 . Константу скорости химической реакции между кислородом и металлом обозначим через K_c , а коэффициент диффузии D . Тогда скорость химической реакции

$$\frac{dx}{dt} = K_c C_1, \quad (6)$$

а скорость диффузии

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D(C_0 - C_1)}{x}. \quad (7)$$

При установившемся процессе все продиффундировавшие атомы кислорода будут вступать в реакцию с металлом, образуя окисел. Тогда мы можем написать:

$$\frac{dx}{dt} = K_c C_1 = \frac{D(C_0 - C_1)}{x}; \quad \frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot K_c}{D + K_c x} \cdot C_0. \quad (8)$$

Интегрируя это выражение, получим

$$\frac{x^2}{D} + \frac{2x}{K_c} = 2C_0 t + A', \quad (9)$$

где A' — константа интегрирования.

Если толщина пленки мала, то

$$\frac{x^2}{D} \ll \frac{2x}{K_c}$$

и членом $\frac{x^2}{D}$ можно пренебречь.

Уравнение (9) в этом случае принимает вид

$$x = K_c C_0 t + A', \quad (10)$$

т. е. представляет линейное уравнение.

Скорость коррозии прямо пропорциональна времени и определяется концентрацией действующего реагента на внешней поверхности пленки и константой химической реакции.

При заметной толщине пленки

$$\frac{x^2}{D} \gg \frac{2x}{K_c}$$

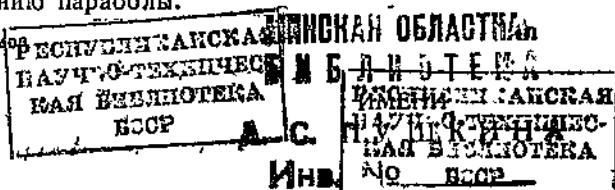
и, следовательно, можно пренебречь членом $\frac{2x}{K_c}$; тогда уравнение (9) принимает вид

$$x^2 = 2DC_0 t + A'. \quad (11)$$

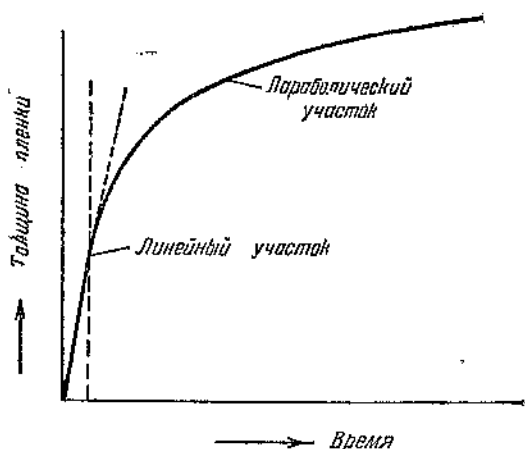
Это — уравнение параболы, показывающее, что толщина пленки пропорциональна корню квадратному из времени и определяется концентрацией действующего реагента на внешней поверхности пленки и коэффициентом диффузии вещества пленки.

На фиг. 5 показана схематически кривая химической коррозии, состоящая из линейного и параболического участков, а на фиг. 6 — экспериментально определенная кривая для окисления меди в кислороде, соответствующая уравнению параболы.

2 Г. В. Акимов



Следует остановиться еще на величине C_0 , представляющей концентрацию действующего реагента на внешней поверхности пленки. Если считать, что на внутренней поверхности пленки — металл пленка концентрация действующего реагента вообще мала и постоянна ($C_1 = \text{const}$), то значение C_0 будет



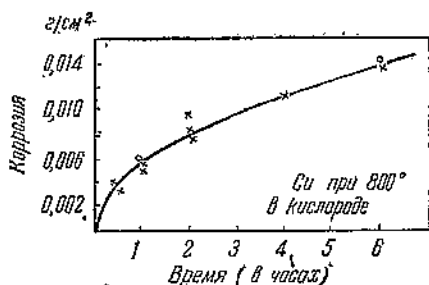
Фиг. 5. Кривая зависимости толщины пленки (коррозия) от времени

определять градиент концентрации $\frac{dc}{dx}$, входящий в основное уравнение диффузии (1). Чем выше C_0 , тем больше градиент и тем скорее идет диффузия, а следовательно, и химическая коррозия.

Однако следует учитывать, что концентрация действующего реагента во внешней среде может быть и не идентична концентрации этого реагента во внешнем слое защитной пленки. Таким образом, следует различать $C_0^{\text{пл}}$ и $C_0^{\text{среда}}$. До некоторой предельной концентрации можно считать, что $C_0^{\text{пл}}$ и $C_0^{\text{среда}}$ равны. Но как только будет достигнута предельно

возможная концентрация действующего реагента в материале пленки, так дальнейшее увеличение $C_0^{\text{среда}}$ уже не будет повышать величину $C_0^{\text{пл}}$, так как пленка уже не в состоянии адсорбировать большее количество действующего реагента.

Для случая окисления меди кислородом изменение концентрации кислорода и меди в пленке схематически изображено на фиг. 7. Концентрация $C_0^{\text{среда}}[\text{O}_2]$ резко падает до уровня $C_0^{\text{пл}}[\text{O}_2]$, отвечающего максимальной растворимости кислорода в пленке; дальше кривая испытывает довольно крутое падение в пленке Cu_2O до уровня $C_1[\text{O}_2]$ — концентрации кислорода на внутренней поверхности пленки; в окисленной зоне металла кривая продолжает свое падение и доходит до конечного очень небольшого уровня, соответствующего концентрации кислорода в металле за счет присутствующих в нем окислов. Кривая изменения концентрации меди $C[\text{Cu}]$ имеет более простой характер. Если концентрация кислорода во внешней среде $C_0[\text{O}_2]$ будет изменяться (повышаться или понижаться), не опускаясь ниже уровня

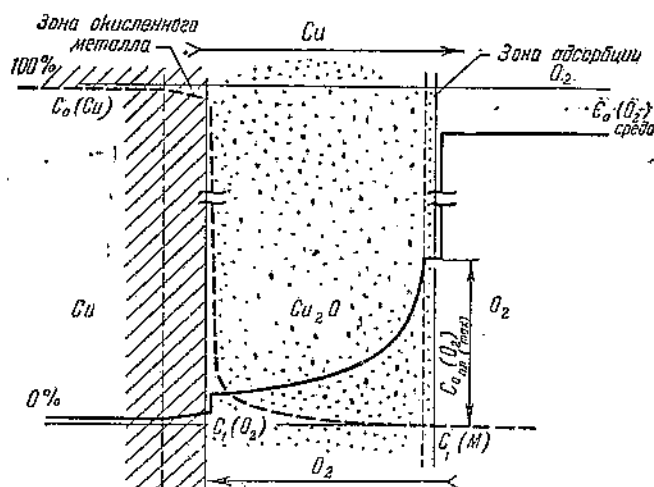


Фиг. 6. Кривая окисления меди в кислороде при 800° (Пиллинг и Бедворс)

и $C_0^{\text{пл}}[\text{O}_2]$, то градиент $\frac{dc}{dx}$ в пленке меняться не будет, так как все равно,

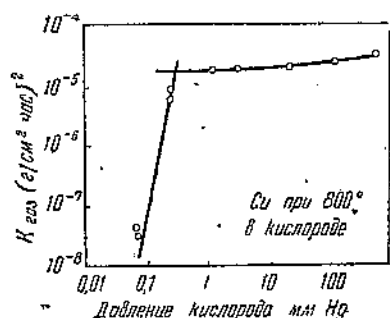
каково бы ни было значение $C_0^{\text{среда}}[\text{O}_2]$, концентрация на внешней поверхности пленки будет отвечать максимально возможной концентрации, т. е. $C_0^{\text{пл}}[\text{O}_2]$. Не будет, следовательно, меняться и скорость диффузии и скорость коррозии. Если, однако, концентрация кислорода во внешней среде упадет ниже значения $C_0^{\text{пл}}[\text{O}_2]$, то изменится и концентрация кислорода на внешней поверхности пленки, а следовательно, понизится градиент, а отсюда и скорость химической коррозии. Таким образом, если повышать

концентрацию кислорода (или соответственно парциальное давление кислорода) от очень малых значений, то скорость диффузии и коррозии, должна сначала сильно возрасти с повышением концентрации кислорода. Но по достижении концентрации, отвечающей максимальному насыщению кислоро-

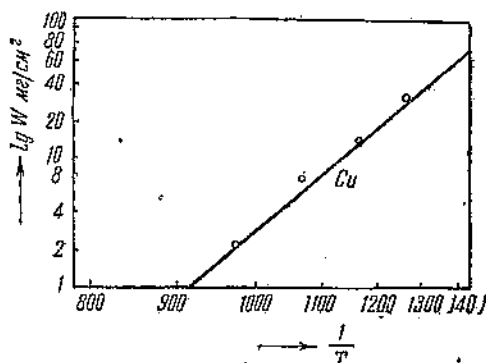


Фиг. 7. Схематическое изображение изменения концентрации кислорода и металла при окислении меди кислородом. Кривые изображают избыточные количества O_2 и Cu против стехиометрического состава; стрелки указывают направление диффузии (Акимов)

дом пленки, скорость диффузии и скорость коррозии должны стать почти независимыми от дальнейшего повышения концентрации кислорода во внешней среде. На фиг. 8 приведена диаграмма зависимости газовой коррозии



Фиг. 8. Зависимость скорости окисления меди в кислороде при 800° от давления кислорода во внешней среде (Пиллинг и Бедворс)



Фиг. 9. Зависимость скорости окисления меди от температуры

меди в кислороде от давления кислорода, подтверждающая высказанные выше положения.

Рассмотрим теперь влияние температурного фактора на скорость диффузии через пленку и, следовательно, скорость химической коррозии. Из уравнения (1) следует, что зависимость скорости диффузии от температуры имеет экспоненциальный характер и скорость диффузии быстро

возрастает с температурой. Можно изобразить эту зависимость в логарифмической форме

$$\lg \left[U \left(\frac{ds}{dt} \right) \right] = \lg K_{\text{хим}} = A + \frac{b}{T}, \quad (12)$$

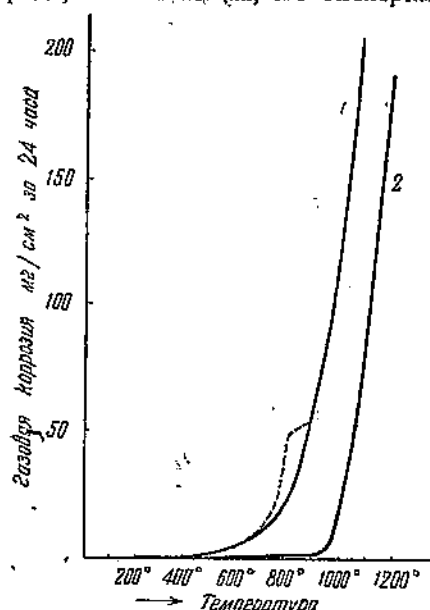
где A и b константы.

Тогда, если сопоставить на диаграмме значения $\lg K_{\text{хим}}$ и значения $1/T$, должна получиться прямая.

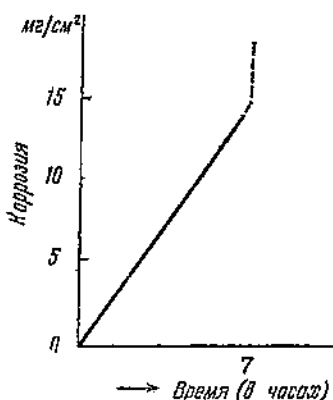
На фиг. 9 изображена диаграмма этого рода для окисления меди в кислороде, показывающая, что экспериментальные данные подтверждают экспонен-

циальный характер зависимости скорости коррозии от температуры.

На фиг. 10 представлена диаграмма, показывающая увеличение скорости газовой коррозии углеродистой и нержавеющей сталей в воздухе при повышении температуры, в обычных координатах.



Фиг. 10. Зависимость скорости газовой коррозии от температуры для углеродистой стали (0,2% С) (кривая 1) и для жаростойкой хромоникелевой стали (18% Cr, 8% Ni) (кривая 2) (Акимов)



Фиг. 11. Кривая коррозии — время для кальция в воздухе (Эванс). Резкий подъем вверх вследствие перегрева металла под рыхлой пленкой

Закономерности, разобранные нами главным образом на примере окисления меди, сохраняют силу и для ряда других металлов, дающих защитную пленку. В табл. 2 даны константы скорости газовой коррозии для параболического уравнения при разных температурах.

Если пленка на металле обладает весьма слабыми защитными свойствами, например, вследствие своей несплошности, то зависимость коррозии — время будет иметь вид прямой, как изображено на фиг. 11 для окисления кальция в воздухе при 500°. Напомним, что соотношение $\frac{V_{\text{нпл}}}{V_{\text{мет}}}$ для этого металла меньше единицы (табл. 1).

Таблица 2
Константы скорости окисления разных металлов

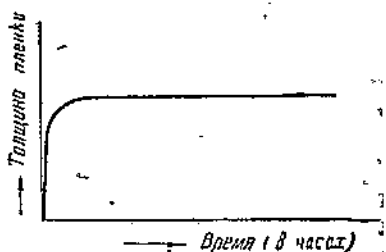
Металл	При 700°	При 800°	При 900°	При 1000°
Медь в O_2	$5.86 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$6.02 \cdot 10^{-4}$
" в воздухе	$2.86 \cdot 10^{-5}$	$2.70 \cdot 10^{-5}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-4}$
Никель в O_2	—	$0.093 \cdot 10^{-4}$	$0.76 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
Железо в воздухе	$3.8 \cdot 10^{-5} (500^\circ)$	$60 \cdot 10^{-5}$	—	—
Кобальт в воздухе	$5.8 \cdot 10^{-5}$	$16.6 \cdot 10^{-5}$	$17.9 \cdot 10^{-5}$	—
Вольфрам в воздухе	—	$22.5 \cdot 10^{-5}$	$13.4 \cdot 10^{-5}$	$4.61 \cdot 10^{-4}$

Резкий подъем кривой коррозии кальция кверху объясняется тем, что рыхлая с плохими защитными свойствами пленка окиси на металле все же является препятствием для отвода тепла, выделяющегося за счет реакции $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$. В результате при достижении большой толщины пленки происходит перегрев металла, скорость окисления его увеличивается и металл загорается.

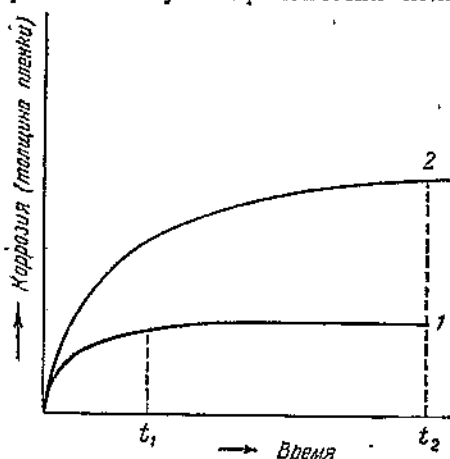
Подобное же явление наблюдается и для магния и заставляет изыскивать специальные меры борьбы с вспышкой магниевых сплавов при термической обработке (защитная атмосфера, точная регулировка температуры и отсутствие местных перегревов, обработка поверхности расплавленными хромовокислыми солями).

На алюминии при действии разного рода окислителей как в газовой фазе, так и в жидкостях образуются весьма плотные защитные пленки. Кривая коррозии во времени для алюминия изображена на фиг. 12. Видно, что пленка быстро вырастает до некоторого предела и процесс коррозии практически совсем прекращается.

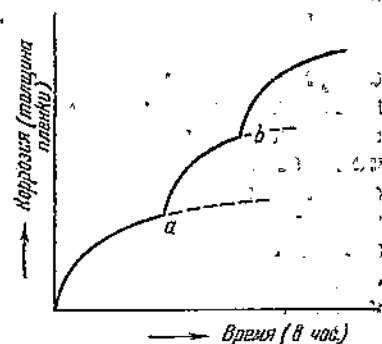
Вообще, чем выше относительные защитные свойства материала пленки (т. е. чем ниже коэффициент диффузии), а также чем ниже температура, тем раньше наступит практически полное самоторможение процесса химической коррозии и, значит, прекратится дальнейший рост толщины пленки на металле. На фиг. 13 представлены две



Фиг. 12. Кривая коррозии — время для алюминия при высоких температурах



Фиг. 13. Схематическое изображение двух кривых коррозии — время, различающихся либо коэффициентами диффузии D , либо температурой T , $D_2 > D_1$ или $T_2 > T_1$



Фиг. 14. Кривая коррозии — время для меди в воздухе при 500° (Эванс)

параболические кривые для двух разных случаев. Кривая 1 относится к условиям либо более низкой температуры, либо более низкого значения коэффициента диффузии по сравнению с кривой 2.

Все практически важные металлы по отношению к газовой коррозии в окислительной среде при высоких температурах можно разделить на следующие группы:

1. Na, K, Ca, Mg не образуют сплошных защитных пленок. Зависимость коррозии — время имеет линейный характер.

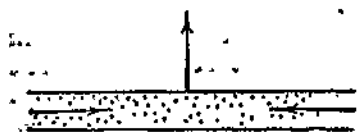
2. Fe, Ni, Cu образуют сплошные защитные пленки. Зависимость коррозии — время имеет параболический вид.

3. Al образует весьма плотную защитную сплошную пленку. Коррозия быстро возрастает до некоторого значения и затем остается постоянной.

4. Mo, Os. Пленки, возникающие на этих металлах, испаряются при высоких температурах. Зависимость коррозии—время имеет линейный характер.

5. Ag, Au, Pt. Давление диссоциации окислов при высоких температурах очень велико. Поэтому металлы не окисляются кислородом при высоких температурах. Практически металлы не корродируют в атмосфере кислорода или воздуха при высокой температуре.

Рассмотрим теперь кривую коррозии—время для меди при 500° (фиг. 14). Вспомним, что кривая для меди при 800° (фиг. 6) имела вид правильной параболы. Между тем кривая для 500° состоит из отдельных параболических отрезков. Объясняется такой характер кривой разрушением защитной пленки в процессе коррозии. До точки *a* пленка растет нормально, следуя параболическому закону, но в этой точке происходит внезапное растрескивание пленки в ряде мест и кривая резко повышается кверху; до точки *b* опять идет рост пленки по параболе и новое растрескивание пленки. С подобного рода явлениями приходится встречаться и при рассмотрении процессов коррозии многих других металлов. Защитная пленка возникает на металле с увеличением объема. Это ведет к появлению



Фиг. 15. Схема сил, определяющих внутренние напряжения в пленке (Акимов)

внутренних напряжений, сжимающих пленку параллельно поверхности и стремящихся оторвать пленку от металла (фиг. 15). Чем толще пленка, тем выше внутренние напряжения. При 800° сама пленка на меди довольно пластична, и возникающие внутренние напряжения лишь слегка деформируют пленку, но не разрушают ее. При 500° защитная пленка на меди хрупка и как только толщина пленки достигнет значительной толщины и внутренние напряжения

станут большими, пленка не выдерживает и разрушается. Таким образом, весьма важны не только свойства пленки, связанные с ее защитными свойствами и прежде всего с коэффициентом диффузии пленки, но и механические свойства пленки, т. е. прочность, упругость и пластичность. Эти свойства, конечно, должны рассматриваться при тех именно условиях, при которых идет коррозионный процесс. Кроме чисто механических свойств пленки, важно и сцепление пленки с поверхностью металла. Чем лучше сцепление, тем большее напряжение может выдержать пленка без отделения ее от металла.

Разрушение пленки возможно и по ряду других причин.

Быстрое разрушение защитной пленки часто вызывают резкие температурные изменения. Это связано прежде всего с различными коэффициентами термического расширения металла и пленки.

Механические напряжения, особенно переменные, также могут разрушать защитную пленку на работающей детали.

При рассмотрении явлений химической коррозии все факторы, влияющие на скорость и характер процесса, мы можем разделить на две категории: внешние факторы—состав внешней среды, температура, скорость среды относительно металла и т. д. и внутренние факторы—состав металла, его структура, состояние поверхности.

Мы уже разобрали роль некоторых внешних факторов—температуры, концентрации действующего реагента. Состав внешней среды принадлежит к весьма существенным внешним факторам. На фиг. 16 изображена скорость коррозии для Fe, Ni и Cu в газовой среде разного состава при одной и той же температуре. Как мы видим, состав среды сильно влияет

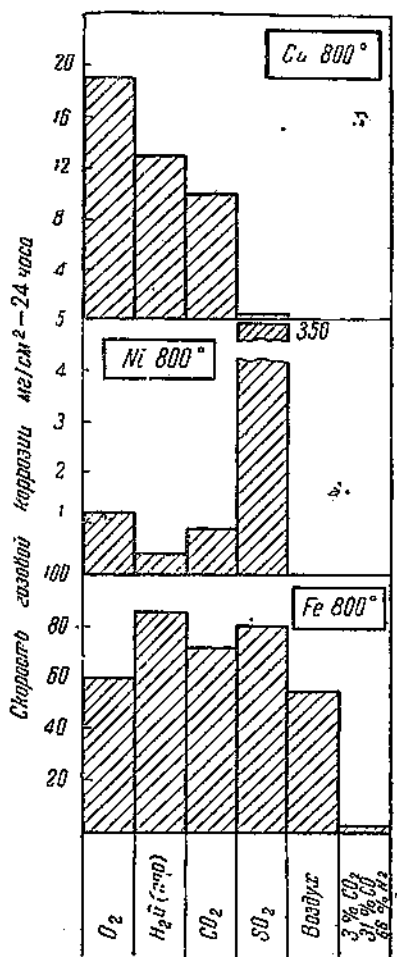
на скорость коррозии. При изменении состава внешней среды прежде всего изменяется и состав защитной пленки, а следовательно, и ее физико-химические свойства. Кроме того, атомы различных действующих реагентов, конечно, будут с разной скоростью диффундировать через защитные пленки. Поэтому данные о коррозионной стойкости металла в одной среде не могут служить основанием для суждения о коррозионной стойкости этого металла в другой, резко отличной среде. Хорошим примером является коррозия серебра. При высоких температурах серебро не корродирует в кислороде или в воздухе. Однако серебро быстро корродирует в среде, содержащей сернистые соединения, например SO_2 или H_2S , так как сернистое серебро может образовываться на серебре и при высоких температурах.

Наиболее важными внутренними факторами являются состав и структура металла. На фиг. 17 показана зависимость скорости газовой коррозии стали от содержания в ней хрома. Мы видим, что вхождение хрома в твердый раствор с железом весьма сильно повышает коррозионную стойкость сплава. Аналогично действуют Al и Si при введении их в железный сплав.

И хром, и алюминий, и кремний образуют с железом твердые растворы, а сами способны давать при действии кислорода прочные защитные пленки. Исследования показали, что при введении этих элементов в твердый раствор с железом на границе металл — защитная пленка образуется тонкий слой, состоящий из смешанных окислов железа и окислов хрома, алюминия или кремния, почти совсем прекращающий диффузию как кислорода к поверхности металла, так и атомов металла к внешней поверхности пленки.

В случае меди [11] весьма резко снижают скорость коррозии в воздухе при высоких температурах вводимые в сплав добавки Mg, Al, Be. Более слабо, но еще заметно понижает скорость окисления меди цинк, вследствие чего латуни значительно более стойки по отношению к газовой коррозии в окислительной среде, чем чистая медь. Алюминиевая (до 10%, Al, остальное Cu), бериллиевая (до 2,5%, Be, остальное Cu) бронзы представляют весьма жаростойкие материалы. Здесь также образуется тонкий слой смешанных окислов, препятствующий диффузии.

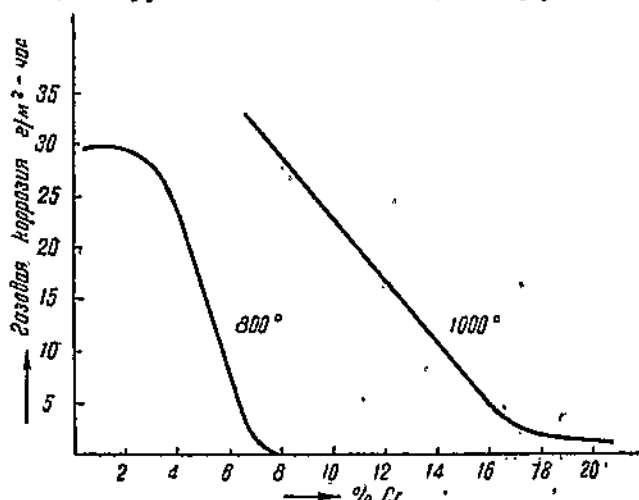
Однако имеются и противоположные примеры, когда даже небольшая добавка другого элемента сильно снижает коррозионную стойкость. Так например, введение в состав жароупорной стали небольшого процента бора резко повышает скорость коррозии, что связано с сильным ухудшением защитных свойств и повышением коэффициента диффузии через пленку.



Фиг. 16. Скорость коррозии железа, никеля и меди при 800° в атмосфере различных газов (по данным Гадфильда)

§ 3. Защитные пленки

Мы рассмотрели ряд примеров возникновения защитных пленок на металле, относящихся к действию газов на металлы при высокой температуре, т. е. к газовой коррозии. Однако защитные пленки в процессе химической коррозии возникают и при действии на металлы жидкостей неэлектролитов, содержащих коррозионно активные вещества [1].



Фиг. 17. Зависимость скорости газовой коррозии стали в воздухе от содержания хрома в сплаве

Так, раствор иода в каком-либо органическом растворителе, например бензоле, хлорформе, эфире, действует на серебро с образованием пленки AgI . Все закономерности, разобранные нами выше, вполне применимы и к пленкам, возникающим на металлах в жидких средах. Большой практический интерес представляют сульфидные и более сложные пленки на металле, образующиеся при действии на металл нефти и нефтепродуктов, содержащих сернистые соединения. Свойства этих пленок в большой степени определяют химическую коррозию металлов в нефтях.

Пленки на металлах в жидкостях обычно могут вырасти до сравнительно небольшой толщины; дальше процесс полностью останавливается. Это объясняется тем, что химическая коррозия в жидкостях идет обычно при комнатных температурах, когда диффузия через пленку еще сравнительно слаба.

Все защитные пленки на металлах можно разделить по толщине на три группы:

1. Толстые видимые пленки. Пленки часто могут быть отделены от металла механическими средствами (соскабливание, отслаивание). Толщина этих пленок может колебаться от миллиметра до $\sim 10\,000\text{ \AA}$ (1 м).

2. Тонкие видимые пленки. В эту группу преимущественно попадают пленки, видимые вследствие возникновения интерференционных цветов (цветов побежалости). Эти пленки обычным методом не могут быть отделены от металла. Толщина пленок лежит в пределах от $10\,000$ до $200\text{--}400\text{ \AA}$.

3. Тонкие невидимые пленки. Эти пленки могут быть обнаружены косвенно при помощи специальных методов. В ряде случаев удалось отделить пленки от металла и сделать их видимыми. Толщина видимых пленок — от нескольких $\text{\AA}$ (мономолекулярные пленки) до $200\text{--}400\text{ \AA}$.

Примером толстых видимых пленок может служить слой окалина на железе. С тонкими видимыми пленками приходится встречаться при отпуске стали, т. е. при нагреве чистой железной или стальной поверхности до сравнительно невысоких температур—порядка 200—450°. Тонкие невидимые пленки часто возникают и при действии жидкости на металлы (иод в бензоле—на Ag, сернистые соединения в органических растворах—на Cu и др.).

Тонкие видимые пленки окислов возникают на многих металлах уже при действии воздуха при комнатной температуре. На железе возникает пленка Fe_2O_3 толщиной от 15—25 до 100—150 Å, в зависимости от условий, т. е. состояния поверхности образца, температуры и т. д. На алюминии пленка $\epsilon-Al_2O_3$, возникающая на воздухе, имеет толщину в пределах 50—200 Å.

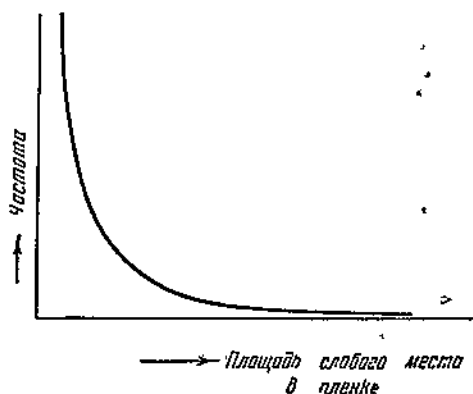
Таким образом, блестящая полированная или шлифованная поверхность большинства металлов на самом деле несет тонкую невидимую защитную пленку. При технологических операциях на металлах могут возникнуть гораздо более толстые пленки. На алюминии, например, при операциях прокатки и термической обработки образуются плотные пленки окисла толщиной 1000—3000 Å. На железе могут возникать еще гораздо более толстые видимые «технологические» пленки.

При разборе явлений коррозии необходимо учитывать наличие на поверхности металлов видимых и невидимых пленок, так как коррозионное поведение металла тесно связано с возникновением, устойчивостью и разрушением защитных пленок.

Весьма важный как в теоретическом, так и в практическом отношении вопрос о структуре защитных пленок остается еще в большей части неразрешенным.

Вероятно, большинство защитных пленок имеет кристаллическую природу. Многие пленки, особенно тонкие невидимые, обладают весьма малыми размерами кристаллитов, т. е. кристалликов, из которых состоит пленка. Поэтому иногда даже тонкие физические методы (электронография) не в состоянии надежно установить характер пространственной решетки защитной пленки. Ряд косвенных данных заставляет считать, что защитные пленки по своей природе неоднородны. Пленки имеют слабые места—вероятно, поры, трещины, границы между кристаллитами, участки очень тонкой пленки, причем размеры этих слабых мест варьируют в весьма широких пределах по экспоненциальному закону. На фиг. 18 изображен вероятный закон распределения слабых мест в пленке. Мелких пор и других слабых мест в пленке очень много: чем крупнее поры, тем реже они встречаются. Вероятно, внешние и внутренние слои пленки так же могут различаться по своему замикроскопическому строению и характеру распределения слабых мест.

Существенные данные о строении защитных пленок, повидимому, может дать новая отрасль микроскопии, развивающаяся в самое последнее время,—так называемая электронная микроскопия. Здесь роль света играет поток электронов, а вместо линз—сильные электрические поля. Схема электронного микроскопа показана на фиг. 19. Этот метод микроисследования дает

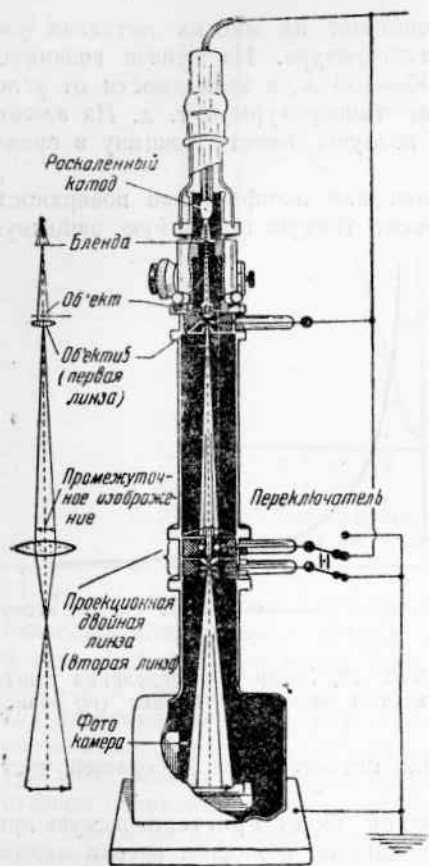


Фиг. 18. Закон распределения слабых мест в защитной пленке (по Эвансу).

возможность уже в настоящее время надежно получать увеличения порядка 30 000—50 000, а в будущем значительно большие. Правда, на пути исследования этим методом строения защитных пленок стоят еще большие трудности. На фиг. 20 А и 20 Б приведены фотографии, полученные с помощью электронного микроскопа. Вероятно, неоднородность пленки в некоторой степени отражает несовершенство поверхности металла. Однако, повиди-

мому, есть и другие внутренние причины, связанные с самим механизмом возникновения и роста пленки, определяющие структурные особенности защитных пленок.

Весьма интересно поведение защитных пленок на металлах в жидкостях. Наиболее простой механизм разрушения пленок — растворение при действии жидкости. Если, например, погрузить цинк в раствор HCl в сухом хлороформе, то на цинке быстро вырастает плотная пленка ZnCl_2 и химическая реакция взаимодействия между цинком и хлористым водородом приходит к состоянию почти полного самоторможения. Возникающая пленка ZnCl_2 почти не растворима в сухом хлороформе. Если теперь в раствор добавить немного воды, то пленка ZnCl_2 растворяется в воде и реакция идет снова. Пленка Al_2O_3 на алюминии легко растворяется в щелочах с образованием алюмината, и это в сильнейшей степени влияет на коррозионное поведение алюминия в щелочах. Однако наряду с такими простыми случаями растворения пленки существует какой-то гораздо более сложный, но еще не раскрытый механизм разрушения пленки при действии раствора. Разрушение в этом случае, повидимому, распространяется только на некоторые наиболее слабые места пленки и приводит к возможности для ионов раствора дости-



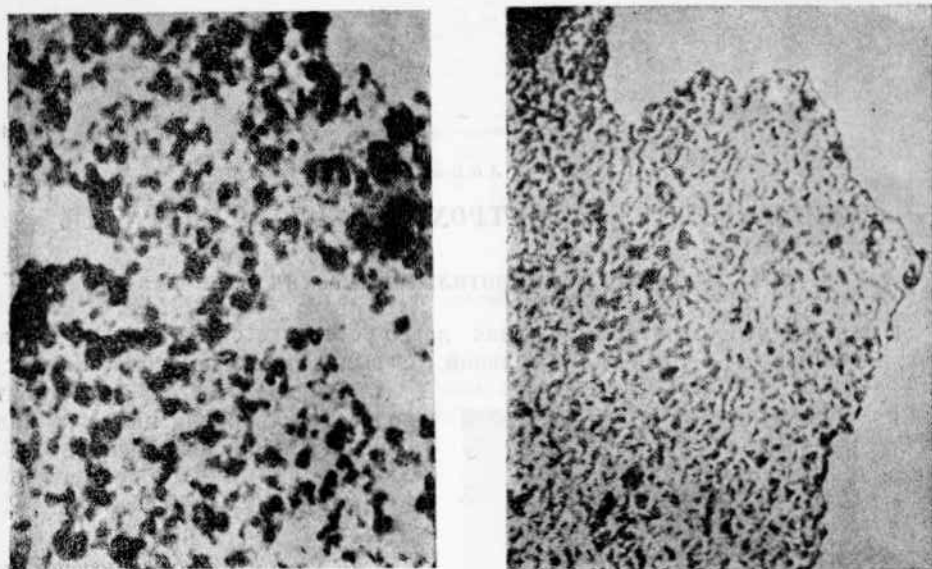
Фиг. 19. Схема электронного микроскопа (Маль). Слева сопоставлена схема обычного микроскопа

гать поверхности металла. Разные разрушение слабых мест в пленке. Наиболее активными в этом отношении ионами являются ионы Cl' и других галогенов, и в несколько меньшей степени ионы SO_4'' . Ионы PO_4''' и NO_3' обладают способностью проникать через защитные пленки в гораздо меньшей степени.

В заключение отметим, что в самое последнее время создается физическая теория химической коррозии, связывающая диффузию через защитную пленку с свойствами материала пленки как электрического полупроводника [18]. Согласно этим взглядам, через пространственную решетку пленки диффундируют не атомы, а ионы и электроны.

Таким образом, коэффициент диффузии материала пленок может быть определен из электрических свойств пленки, подвижности диффундирующих ионов и некоторых термодинамических величин. Эта теория представляет большой интерес, особенно в связи с тем, что она дает широкие

возможности для количественного расчета скорости диффузии и химической коррозии из независимых физико-химических характеристик металла, пленки и действующего реагента.



А

Б

Фиг. 20. А — структура невидимой защитной пленки на железе $\times 4500$;
Б — структура невидимой защитной пленки на алюминии $\times 36000$ (Маль)

Однако в настоящее время физическая теория химической коррозии делает только первые шаги.

Литература

1. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, гл. II. Тонкие пленки, гл. III, Окисление при высоких температурах.
2. Pilling a. Badworth, Окисление металлов при высокой температуре, J. Inst. Met. 29, 529, 1923.
3. Pfeil, Основные факты, связанные с окислением железа и стали. J. Iron a. Steel Inst. 119, 501, 1929; 123, 237, 1931.
4. Heindelhofer a. Larsen, Скорость образования окислы на железе и некоторых его сплавах, Trans. Am. Soc. Steel Treat. 21, 865, 1933.
5. Акимов, Газовая коррозия углеродистых сталей при высоких температурах, Тр. ЦАГИ, № 90, 1931.
6. Тамман, Курс металловедения, ОНТИ, 1935, гл. Химические свойства металлов, § 6.
7. Смирнов и Белоручев, Окисление и обезуглероживание стали, 1934.
8. Контролируемые атмосферы в печах для термообработки автотракторных деталей, Сб. перев. ст., 1939.
9. Химушин, Нержавеющие кислотоупорные и жароупорные стали, Металлургиздат, 1940.
10. Wagner, Handbuch d. Metallphysik, Химические реакции металлов, В. I, Т. II, 1940.
11. Фрелих, Z. Metallkunde, 28, 368, 1936.

Глава II

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

§ 1. Понятие о микрогальванических элементах

Известно, что загрязненный цинк легко растворяется во многих кислотах, например в серной или соляной, с выделением водорода. Кажется, будто проще всего представить процесс растворения цинка в виде обычной реакции замещения:



Артур-Август де ля Рив
(1801—1873).

Основатель теории микрогальванических элементов, профессор университета в Женеве, член Королевского Общества Великобритании, друг и многолетний корреспондент Фарадея



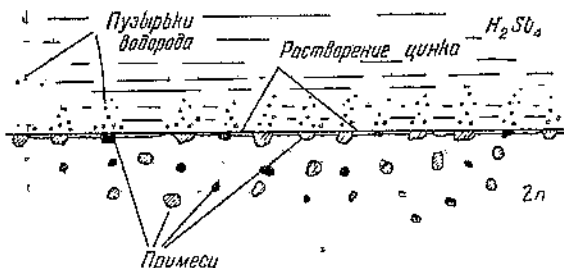
Уже давно было замечено, что чем чище цинк и чем меньше он загрязнен такими примесями, как железо, сурьма, медь, тем труднее идет его растворение.

Очень чистый цинк может долгое время находиться в кислоте значительной концентрации без заметной коррозии (растворения). Понятно, что написанная выше реакция замещения не в состоянии объяснить эти факты. Более 100 лет тому назад швейцарский физико-химик Август де ля Рив обратил внимание на различную скорость растворения в кислотах разных сортов цинка [2]. В это время де ля Рив был увлечен работами с открытыми незадолго перед тем гальваническими элементами и поэтому хорошо знал, что цинковая пластинка (анод) в паре с медной (катод) в кислоте быстро растворяется, тогда как медь во время работы элемента не изме-

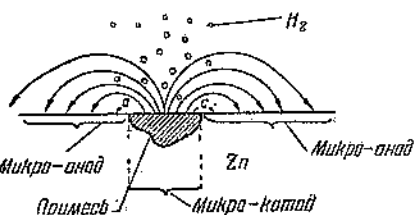
няется, на ней лишь выделяются пузырьки водорода.

Де ля Рив заметил, что на цинке, погруженном в раствор серной кислоты (не в гальванической паре), также местами выделяются пузырьки водорода. Поэтому де ля Рив сделал весьма естественное, но для своего времени чрезвычайно смелое предположение: примеси в цинке образуют на поверхности металла маленькие катоды (микрокатоды), а сам цинк является при этом анодом. Таким образом, поверхность цинка в кислоте можно рас-

считать как состоящую из множества маленьких короткозамкнутых через сам металл гальванических элементов (микроэлементов). В результате работы этих микроэлементов и происходит растворение цинка (анода); на

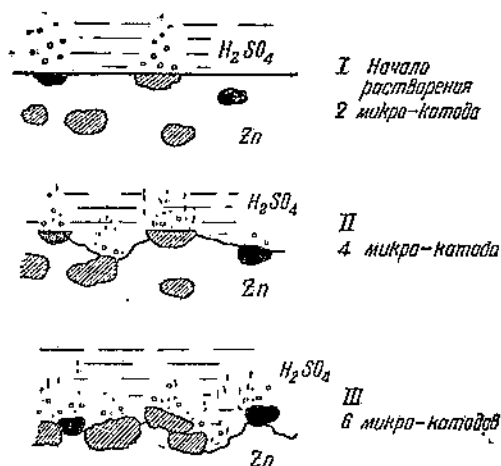


Фиг. 21. Растворение цинка по де ля Риву (схематический разрез)

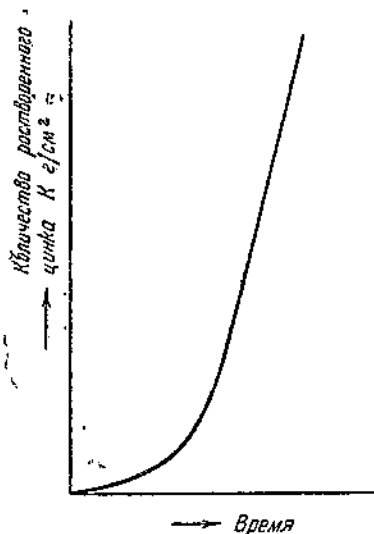


Фиг. 22. Отдельный микроэлемент по де ля Риву (схематический разрез)

микрокатодах (примеси), как и в обычном гальваническом элементе, выделяется водород (фиг. 21 и 22). Понятно, что чем меньше содержит цинк примесей, способных образовать катодные участки, тем меньше возможности для возникновения микропар и тем устойчивее будет металл в растворе кислоты. Наоборот, на сильно загрязненном цинке при погружении его в раствор



Фиг. 23. Увеличение числа микрокатодов на корродирующем металле за счет обнажения новых катодных участков (схематически) (Акимов)



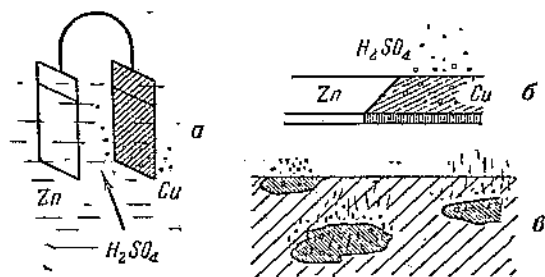
Фиг. 24. Вид кривой коррозия — время при растворении загрязненного Zn в растворе H_2SO_4

кислоты микропары будут возникать очень легко, и такой цинк будет быстро разрушаться.

Де ля Рив поставил целый ряд опытов с относительно чистым цинком и с цинком, загрязненным различными примесями (Sn, Pb, Cu, Fe), и установил количественно, что загрязнения очень сильно ускоряют коррозию цинка в серной кислоте, причем различные примеси в разной степени ускоряют растворение металла. С течением времени на поверхности цинка должно оказываться все больше и больше загрязнений, так как по мере растворения

цинка все новые и новые включения будут выходить на поверхность металла (фиг. 23). Наконец, через какой-то промежуток времени некоторые катоды будут так подъедены со всех сторон, что упадут либо на металл, либо на дно сосуда в зависимости от положения образца цинка.

Существует еще одна причина обогащения растворяющейся поверхности цинка примесями. Уже в самом начале процесса некоторые катодные включения могут совершенно отделиться от металла, и тогда на эти включения начнет действовать кислота, т. е. растворять их. В раствор перейдут, следовательно, более электроположительные ионы, например ионы железа или меди. Однако взаимодействие цинка и кислоты, содержащей более положительные ионы, приведет к тому, что последние выпадут на поверхности



Фиг. 25. Схема перехода от обычного гальванического элемента к микроэлементам (Акимов)

a — гальванический элемент, *б* — модель микроэлемента, *в* — микроэлементы на поверхности цинка (сильно увеличено)

цинка в виде мелких частичек железа или меди. Это — процесс вторичного осаждения более благородной составляющей сплава.

Увеличение числа микрокатодов на растворяющейся поверхности цинка приводит к тому, что процесс растворения идет с ускорением (фиг. 24).

В конце концов на металле может образоваться толстый, довольно рыхлый слой примесей (так называемая „губка“). К этому времени скорость растворения металла обычно достигает максимума и до конца полного растворения цинка уже больше не изменяется. Если теперь отделить губку при помощи стеклянных палочек от поверхности цинка, то скорость коррозии, судя по выделению пузырьков водорода, резко упадет, и весь процесс накопления примесей на поверхности металла начнется сызнова. Если изолированный кусок губки привести в соприкосновение с цинком, то скорость коррозии возрастает, причем водород усиленно выделяется на губке. Этот опыт показывает, что губка на корродирующем цинке действительно играет роль катода.

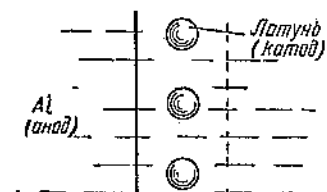
Нетрудно видеть, что нет никакой принципиальной разницы между микроэлементом (микропарой) и обычным гальваническим элементом (гальванической парой). На фиг. 25, *a* изображена схема обычного гальванического элемента. Если мы повернем каждый электрод на 90° и заменим электрическую связь между электродами в виде проволоки на непосредственный контакт между электродами, мы получим увеличенную модель микроэлемента (фиг. 25, *б*). Если теперь уменьшить площадь электродов и придать последним неправильную форму, то мы можем перейти к микроэлементу (фиг. 25, *в*).

Таким образом, микроэлемент от знакомого нам гальванического элемента в его обычном виде отличается: 1) малой величиной площадей анода и катода, 2) горизонтальным расположением анода и катода, 3) тем, что электрический контакт между анодом и катодом осуществляется непосредственно. Есть еще одно существенное отличие обычного гальванического элемента от корродирующей поверхности цинка. В обычном элементе мы

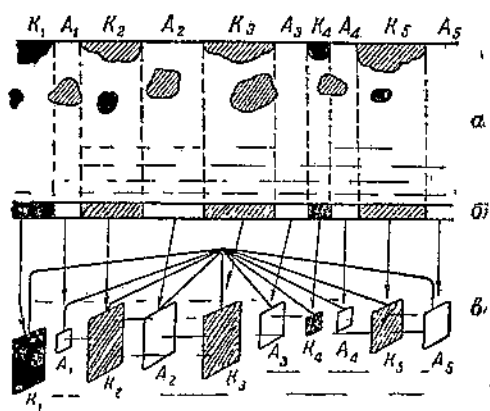
имеем один анод и один катод, тогда как на поверхности цинка, погруженной в раствор кислоты, находится множество микропар и, следовательно, множество микрокатодов и микроанодов. Поэтому подобного рода систему мы можем назвать многоэлектродным гальваническим элементом. Можно легко построить модель такой многоэлектродной системы с привычным, т. е. вертикальным расположением электродов и с привычной проволоочной связью между анодами и катодами (фиг. 26). Как мы увидим в дальнейшем, расположение электродов друг относительно друга, непосредственный контакт между ними, а также и размеры площадей электродов представляют важные факторы, но все же принципиальная сторона дела довольно верно передается изображенной схемой.

Коррозионный процесс, конечно, может идти не только за счет микроэлементов, но и вследствие возникновения таких гальванических пар, электроды которых имеют вполне ощутимые размеры.

Положим, например, что алюминиевые листы бака склепаны латунными или медными заклепками. Тогда при наполнении бака каким-либо электролитом, например морской водой, заклепки станут катодами, а алюминиевый лист — анодом (см. фиг. 27). В этом случае, так же как и в обычном гальваническом элементе, будет разрушаться анод-алюминий; медные заклепки будут играть роль катодных участков. Подобного рода электрохимические пары с электродами заметных размеров мы будем называть, в противоположность микроэлементам, макроэлементами, или макропарами. Микроэлементы называют иногда также „местными“ или „локальными“ элементами. Выше мы касались, главным образом, процессов растворения цинка в кислотах. Однако и растворение многих других технически важных металлов (например, железа) в кислотах хорошо объясняется также на основании гипотезы де ля Рива о микроэлементах. Наконец, рассмотрение коррозионных разрушений, происходящих без заметного выделения водорода, (например, при ржавлении железа), также требует



Фиг. 27. Распределение анодных участков на поверхности алюминиевого бака с медными заклепками. Электролит — морская вода



Фиг. 26. Схема перехода от разреза реальной коррозирующей поверхности к модели. В многоэлектродной системе два разных типа катодов: (отмечены черным и штрихами) (Акимов)

привлечения теории микроэлементов, хотя и в более сложном виде.

Идея де ля Рива оказалась слишком передовой для своего времени, и лишь в XX веке получила общее признание и стала одной из основных руководящих идей современного учения о коррозии металлов.

§ 2. Некоторые выводы из теории металлического состояния и теории растворов электролитов

Коррозионный процесс есть результат взаимодействия металла и раствора электролита. Механизм коррозионного процесса теснейшим образом связан с строением металла, с одной стороны, и с строением раствора электролита — с другой.

Поэтому прежде чем перейти к более подробному рассмотрению коррозионного процесса, нам придется сделать небольшое отступление и познакомиться с некоторыми выводами из теории металлического состояния и теории растворов электролитов.

Теория металлов и теория растворов — две большие самостоятельные ветви физико-химии. Понятно, что здесь нельзя остановиться сколько-нибудь подробно на этих вопросах. Мы коснемся только тех выводов, которые необходимы для дальнейшего изложения, и притом в самой сжатой форме.

В твердом состоянии все металлы представляют собой кристаллические твердые тела. Это значит, что атомы в твердом металле расположены в известном порядке и образуют так называемую пространственную, или кристаллическую, решетку, отвечающую определенной кристаллической системе. Однако не следует думать, что реальный металлический кристалл в полной мере отвечает идеальной кристаллической решетке. В связи с реальными условиями кристаллизации и наличием примесей (в том числе и газообразных) отдельные участки кристаллической решетки получают деформированными, искаженными. В решетке оказывается некоторое число «незанятых мест», т. е. узлов решетки, лишенных атомов металла. Кроме того, появляются мельчайшие пустоты, поры, трещинки, включения газа, посторонних примесей (как металлических, так и неметаллических). Обычно технические металлы состоят, как известно, из огромного числа маленьких кристаллов, так называемых кристаллитов. Только с помощью особых методов можно получить образец металла, состоящий из нескольких больших кристаллов или даже из одного кристалла (монокристалл). Кристаллизуясь из расплавленного состояния, в обычных условиях из большого числа центров кристаллизации, металл получается поликристалльным (поликристаллит). Одновременно растущие в жидкости кристаллиты встречаются друг с другом, и поэтому границы их получаются искаженными, а границы между кристаллитами (на сечении образца, т. е. на шлифе) неправильными; внешний облик кристаллита не соответствует его кристаллографической системе. Границы кристаллитов отличаются по своему физико-химическому состоянию от тела кристаллитов. Во-первых, именно на границах между кристаллитами сосредоточиваются многие примеси в металле (хотя это вовсе не значит, что примеси не могут в виде отдельных включений располагаться и в теле кристаллита). Во-вторых, сплавы, претерпевающие при термической обработке и при механическом деформировании разного рода превращения, сопровождающиеся появлением новых фаз, часто обнаруживают начало появления новых структурных составляющих на границах кристаллитов. В-третьих, даже для весьма чистых металлов (спектроскопически чистых¹) физическое состояние границы отличается от состояния тела зерна. На границе между кристаллитами пространственная решетка в большей или меньшей степени деформирована и может быть даже совсем нарушена. Иными словами, атомы металла на границе находятся в значительно более неупорядоченном состоянии, чем на некотором расстоянии от нее. Как мы увидим, далеко неидеальный характер кристаллической решетки реального металла и различия между границами и телом кристаллита весьма существенны в коррозионном отношении.

Однако кристаллический характер металла еще не может служить определяющим признаком металлического состояния: как известно, кристаллической решеткой в твердом состоянии обладают и многие неметаллы (например, сера, углерод) и очень многие неорганические и органические соединения. Среди ряда признаков металлического состояния (блеск, возможность пластической деформации, кристаллическая структура в твердом состоянии) наиболее

¹ Т. е. с такой степенью чистоты, что даже спектроскопический анализ не обнаруживает наличия примесей.

важным, определяющим признаком является электропроводность металлов. Металлы обладают электропроводностью во много раз большею, чем неметаллические вещества. Электросопротивление наиболее электропроводного металла — серебра, равно $1.62 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ см}^3$; наименее электропроводных металлов — Bi $106 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ см}^3$; Ti $370 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ см}^3$. Электросопротивление типичных элементов-неметаллов: S $1.91 \cdot 10^{17} \text{ } \Omega \text{ см}^3$, J $10^{12} \text{ } \Omega \text{ см}^3$. Значительно более электропроводные Si (около $1000 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ см}^3$), C [графит] ($1375 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ см}^3$) обладают уже в некоторой степени металлическими свойствами.

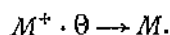
Известно, однако, что многие расплавленные соли (NaCl, NaNO₃ и др.) и растворы электролитов также имеют высокую электропроводность. Эти вещества от металлов отличаются тем, что характер электропроводности здесь другой. Электропроводность металлов обусловлена наличием в металле свободных электронов, которые под действием извне приложенной разности потенциалов передвигаются в направлении возникающего электрического поля и, таким образом, осуществляют перенос электричества по проводнику, т. е. явление электрического тока. Металлы, таким образом, представляют типичные вещества с высокой электронной проводимостью. Перенос электричества в электролитах, как известно, совершается благодаря движению ионов. Электролиты обладают, таким образом, высокой ионной проводимостью. Здесь перенос электричества сопровождается эквивалентным переносом материи. Металлы обладают высокой электронной проводимостью в твердом и жидком состоянии. В состоянии пара металлы полностью теряют электронную проводимость и в отношении своих электрических свойств не отличаются от других паров и газов.

Высокая электропроводность металлов и явления выхода электронов из металла под действием света (фотоэффект), высокой температуры (термоионная эмиссия) и сильных электрических полей заставляют признать, что в узлах решетки металла находятся атомы, потерявшие один или несколько валентных электронов. Можно назвать эти структурные единицы ион-атомами. Пространство между ион-атомами заполнено движущимися в разных направлениях свободными электронами. По аналогии с молекулами газа, электроны в металле часто называют электронным газом.

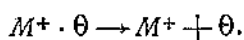
Металлическое состояние можно обозначить в виде $M^+ \cdot \theta$; здесь M^+ обозначает ион металла, а θ — электрон.

Отличие ион-атомов от нормальных атомов (например, металлического пара) состоит в том, что они потеряли один или несколько валентных электронов.

Ион-атомы от нормальных ионов отличаются тем, что они могут существовать только в связи со свободными (вернее полусвободными, частично связанными) электронами. Ион-атомы металла немыслимы вне постоянного взаимодействия с движущимися в металле электронами. Если к ион-атому прочно присоединяется электрон, получается нормальный атом (что имеет место, например, при испарении металла, когда частицы металла удаляются настолько далеко друг от друга, что обмен электронами между ними становится невозможным)



Если ион-атом совсем оторвется от электронов металла или, иными словами, нарушится постоянное взаимодействие между M^+ и θ , то ион-атом превратится в свободный металлический ион:



Таким образом, наличие полусвободных движущихся электронов в металле обуславливает характерные свойства металлов.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома металла (в парообразном состоянии), называется энергией ионизации и обозначается I (табл. 3).

Таблица 3

Значение некоторых ионизационных потенциалов металлов
(в вольтах)

Металл	$\begin{matrix} + \\ M \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ M \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ + \\ M \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ + \\ + \\ M \end{matrix}$	Металл	$\begin{matrix} + \\ M \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ M \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ + \\ M \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ + \\ + \\ M \end{matrix}$
	I_1	I_2	I_3	I_4		I_1	I_2	I_3	I_4
Li	5.37	—	—	—	Ag	7.54	21.0	—	—
Be	9.50	18.14	—	—	Cd	8.95	16.8	—	—
Na	5.11	—	—	—	Sn	7.36	14.53	30.49	40.57
Mg	7.61	14.97	—	—	Sb	8.5	—	24.72	42.91
Al	5.95	18.75	28.3	—	Ba	5.19	9.95	—	—
Si	7.39	16.25	33.35	44.95	Pt	8.9	—	—	—
Ca	6.08	11.82	—	—	Au	9.25	—	—	—
Cr	6.74	16.6	—	50.4	Hg	10.39	18.67	—	—
Mn	7.40	15.70	—	—	Pb	7.39	14.98	30.6	—
Fe	7.83	16.5	—	—	H	13.539	—	—	—
Ni	7.60	18.2	—	—					
Cu	7.69	20.5	—	—					
Zn	9.35	17.89	—	—					

Нетрудно видеть, что числу свободных электронов в металле отвечает эквивалентное число ион-атомов, т. е. равное количество ион-атомов с одним положительным зарядом или половинное количество ион-атомов с двумя зарядами и т. д. В некоторых случаях (металлы с валентностью, большей, и с переменной валентностью) можно предположить одновременное существование в металле ион-атомов различной значности.

Теоретические расчеты показывают, что, вероятно, значительная часть структурных единиц твердого или жидкого металла представляет ион-атомы и, соответственно, большая часть валентных электронов находится в металле в свободном состоянии, образуя так называемую электронную атмосферу металла или «электронный газ» в металле. Последние данные металлофизики показывают, что этот термин едва ли верно передает положение дел с электронами в металле. Электроны, хотя и имеют возможность движения в металле, однако взаимодействие между ион-атомами и электронами столь значительно, что нельзя считать электроны в металле совершенно свободными, подобно, например, частицам идеального газа. Это проявляется и в сложности движения электронов в металле вследствие влияния ион-атомов. Таким образом, правильнее электроны в металле считать полусвободными в том смысле, что нельзя к какому-либо определенному ион-атому приписать определенный электрон, а приходится говорить о взаимодействии всех ион-атомов со всеми движущимися в металле электронами.

Находящиеся в металле полусвободные электроны не могут выйти за пределы металла при обычных условиях.

Только сообщение значительной дополнительной энергии электронам (высокая температура металла, лучистая энергия, сильные электрические поля) может создать условия для вылета электронов за пределы металла (термоионный эффект, фотоэффект и др.). Это, а также явление контактных потенциалов Вольта заставляет принять существование на границе металл — внешняя среда (например, вакуум или воздух) электрического двой-

ного слоя, внутреннюю обкладку которого составляют ионы металла M^+ , а внешнюю — электроны θ . Скачок потенциала в этом двойном слое должен быть равен некоторому положительному значению потенциала внутри металла. Этот потенциал называется также рабочей функцией металла. Значение рабочей функции определяется, следовательно, разностью энергии электрона, находящегося вне металла, и электрона в металле, или работой вырывания электрона. Электрон в металле может находиться на нескольких различных энергетических уровнях; рабочая функция относится к наивысшему энергетическому уровню. Значения рабочей функции для разных металлов могут быть вычислены из измерений термоионной эмиссии и фотоэффекта (см. табл. 4).

При выходе электрона из металла электрон должен преодолеть некоторый потенциальный барьер. Нужно сообщить электронам в металле определенную энергию (высокая температура металла, освещение металла лучами света), чтобы некоторые электроны в металле смогли преодолеть этот барьер и выйти за пределы металла. Аналогично уход от поверхности металла ион-атома связан также с преодолением энергетического барьера, т. е. с затратой энергии.

Таблица 4

Значения рабочей функции (внутреннего потенциала) для разных металлов (в вольтах)

Элемент	Из фотоэлектрического эффекта по Дорфману	Из термоионного эффекта по Дешмену	Из фотоэлектрического эффекта по Дешмену	Из фотоэлектрического эффекта по Максиму	Элемент	Из фотоэлектрического эффекта по Дорфману	Из термоионного эффекта по Дешмену	Из фотоэлектрического эффекта по Дешмену	Из фотоэлектрического эффекта по Максиму
Li	2.26	—	—	2.35	H _g	4.35	—	4.53	4.51
Na	2.46	—	—	1.96	Ag	4.73; 4.56	—	4.30; 3.85	—
Ca	—	3.02; 2.24	—	2.75	Au	4.82; 4.73	—	4.72	—
Ba	—	—	—	1.77	Sn	4.5	—	4.5	—
Mg	—	—	—	3.24	Pt	6.30	6.27	6.30	—
Al	—	—	3.57	2.81	H ₂	—	—	—	4.41
Zn	3.32; 3.57	—	3.68	3.86					
Cd	—	—	—	3.74					
Fe	4.72	—	4.72; 4.2	—					
Ni	5.01	2.77	4.12	—					
Cu	—	—	—	4.12					

Так же как в случае всяких вообще твердых и жидких тел, поверхность металла по своему физическому состоянию отличается от внутренних областей металла.

Ион-атомы на поверхности металла испытывают одностороннее воздействие со стороны ион-атомов и электронов, более удаленных от поверхности. Можно сказать, что поверхностные ион-атомы не насыщены, имеют свободные связи. Поэтому на поверхности металлов могут удерживаться (адсорбироваться поверхностью) другие молекулы, атомы и ионы.

Электрически нейтральные атомы и молекулы адсорбируются на металлической поверхности за счет сил ван дер Ваальса. Согласно Леннар-Джонсу, энергия адсорбции на металле нейтрального сферически симметричного атома может быть выражена следующим образом:

$$W_{\omega} = \frac{e^2 r^2}{6d^3},$$

где e — заряд электрона, d — расстояние между центром атома и поверхностью металла, $\bar{r}^2$ — квадрат среднего расстояния между электронами и ядром в адсорбируемом атоме (вычисляется из распределения электронов в атоме или из диамагнетизма атома).

Адсорбция ионов и диполей на поверхности металла связана с электрическими свойствами «двойного слоя». Энергия адсорбции иона выражается соотношением:

$$W_i = \frac{e^2}{4d},$$

где e — заряд иона, d — расстояние между ионом и поверхностью металла.

Энергия адсорбции диполя равна:

$$W_\mu = \frac{\mu^2}{8d^3},$$

где μ — дипольный момент, d — расстояние между диполем и поверхностью металла.

Напомним, что диполем называется система из двух зарядов, одинаковых по величине, но противоположных по знаку, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Если

l — расстояние между зарядами и e величина заряда, то дипольный момент $\mu = el$. Многие полярные молекулы можно рассматривать как диполи.

Высокие адсорбционные свойства металлов приводят к тому, что обычно поверхность металла в той или иной степени загрязнена. Чистую поверхность металла можно получить разными методами, например, при расклевывании монокристалла.

Механическая обработка металла (обработка резцом, шлифов-

ка, полировка) создает на поверхности металла слой деформированного металла довольно значительной толщины. Толщина слоя при полировке достигает 30—50 Å. По крайней мере внешняя часть этого слоя представляет почти полностью разрушенную решетку металла (так называемый аморфный слой Бейльби).

Следует отметить также, что даже наиболее тонко обработанная поверхность в замикроскопических масштабах представляется далеко не гладкой, а весьма сложной.

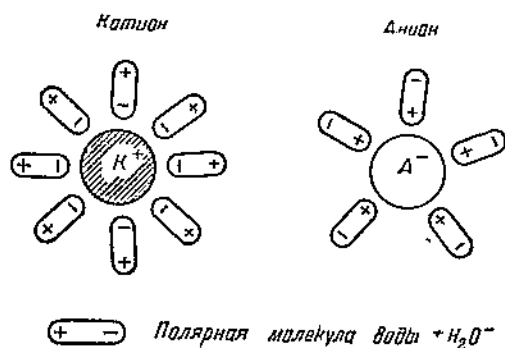
Поверхность металла на разных участках обладает различной адсорбционной способностью и различной каталитической активностью.

Электролит мы будем представлять себе состоящим из гидратированных ионов в среде полярных молекул воды. Гидратация, т. е. присоединение к иону молекул воды, происходит за счет электростатического взаимодействия между заряженным ионом и полярными молекулами воды.

Обозначим гидратированный катион $K^+ \cdot nH_2O^+$ и соответственно анион $A^- \cdot nH_2O^-$.

Схематически гидратированные ионы изображены на фиг. 28.

Гидратация иона сопровождается освобождением определенного количества энергии (энергии гидратации). Обратно, дегидратация иона требует затраты такого же количества энергии. Теплота гидратации отдельных ионов может быть приближенно вычислена из электростатической теории гидратации Борна-Уэбба.



Фиг. 28. Схематическое изображение гидратированных ионов

Обозначим потенциал ионизации иона, т. е. разность энергии свободного электрона E_e и электрона в ионе E_i , через I .

$$I = E_e - E_i.$$

Гидратация изменяет потенциалы ионизации ионов. Потенциал ионизации гидратированного катиона понизится, так как электрон теперь слабее притягивается к иону, — последний уже связан с полярными молекулами воды. Если ввести индексы K и A для катиона и аниона и энергию гидратации обозначить через W , то для потенциала ионизации гидратированного катиона E_K можно написать следующее выражение:

$$E_K = I_K - W_K.$$

Для аниона произойдет, наоборот, увеличение потенциала ионизации, так как электрон будет удерживаться теперь не только ионом, но и полярными молекулами воды. Получим, аналогично предыдущему,

$$E_A = I_A + W_A.$$

Существование ионов в растворе по Герни возможно только при условии, что

$$E_A > E_K.$$

Если будет достигнуто обратное соотношение

$$E_A \leq E_K,$$

то произойдет взаимный разряд ионов, т. е. переход электрона от аниона к катиону и образование недиссоциированных молекул.

Гидратация ионов в растворе влияет как на состояние самих ионов, так и на состояние полярных молекул воды. Первый слой полярных молекул воды около иона, вероятно, прочно связан электростатическими силами с ионом; следующий слой слабее; на более далеких расстояниях от иона проявляется только слабое ориентирующее действие иона на полярные молекулы воды. Диэлектрическая постоянная среды вблизи иона весьма сильно уменьшена по сравнению с диэлектрической постоянной воды.

Таким образом, гидратация влияет, вообще говоря, на состояние всех молекул воды: чем выше концентрация ионов в растворе, тем сильнее воздействие их на полярные молекулы воды.

В растворах между противоположно заряженными ионами электролита должно проявляться электростатическое взаимодействие. Согласно Дебаю, в разбавленных растворах каждый ион окружен ионным „облаком“ противоположного знака с определенной плотностью электрических зарядов. В области более высоких концентраций, по Бьерруму, возможна даже некоторая более прочная ассоциация ионов.

Таким образом, в целом, электрически нейтральный металл и электролит в атомных масштабах представляют довольно сложные системы частиц, несущих электрические заряды.

§ 3. Схема коррозионного процесса

Из сказанного выше (§ 1) следует, что можно представить себе поверхность корродирующего металла в электролитах как более или менее сложную систему гальванических элементов, будь то микро- или макроэлементы. Если не во всех, то в очень многих, и притом наиболее практически важных случаях коррозии металлов в электролитах основой коррозионного процесса является деятельность гальванических элементов. Именно благодаря действию гальванических пар те части металла, которые играют роль анодов этих пар,

разрушаются и переходят в раствор, т. е. корродируют. Поэтому для нас важно более подробно изучить эти пары и механизм их действия.

Как уже было разобрано выше (§ 2), твердый или жидкий металл следует представлять себе состоящим из ион-атомов и электронов. При действии на поверхность металла раствора электролита¹ ион-атомы металла могут перейти в раствор в виде гидратированных ионов. Например, металлический цинк можно представить в виде $Zn^{++} \cdot 2\theta$, а при переходе иона цинка в раствор — в виде $Zn^{++} \cdot nH_2O$.

Энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера на границе металла при выходе ион-атома из металла и перехода его в раствор, компенсируется энергией, освобождающейся при гидратации иона цинка. Если энергия гидратации больше, чем энергия связи ион-атома с электронами металла, то термодинамически переход иона-атома цинка в раствор представляет возможное течение процесса.

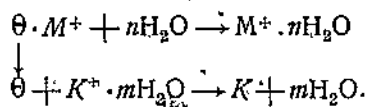
Однако, электроны не могут быть гидратированы и перейти в раствор. Они останутся в металле и сообщат металлу отрицательный заряд. Положительные ионы металла, перешедшие в раствор, сообщат положительный заряд раствору. Таким образом, сразу же, как только начнется переход ионов цинка в раствор, металл и раствор станут заряжаться электрически противоположными знаками: металл будет иметь избыток электронов и, следовательно, зарядится отрицательно. Раствор будет иметь недостаток электронов и, следовательно, зарядится положительно. В силу этого сразу должно наступить торможение перехода ионов металла в раствор, так как противоположно заряженные металл и раствор станут электростатически взаимодействовать друг с другом, т. е. оставшиеся в металле избыточные электроны будут притягивать избыточные в растворе положительные ионы металла. Расчет показывает, что переход в раствор всего только 10% находящихся на поверхности металла ион-атомов создает скачок потенциала на границе металл-раствор, равный 1V. Вспомним, что расстояние между взаимодействующими частицами малы (порядка 10^{-8} см), и поэтому при потенциале 1V силы электростатического взаимодействия оказываются уже весьма значительными, порядка 10 млн. V на 1 см.

Таким образом, непосредственный переход ион-атомов металла в раствор (с оставлением электронов в металле) в сколько-нибудь заметных размерах невозможен. Силы взаимодействия между избыточными электронами в металле и ионами металла, перешедшими в раствор, оказываются столь значительными уже при очень небольшом числе перешедших в раствор ион-атомов, что дальнейшая возможность перехода исчезает.

Иное дело, если избыточные электроны в металле и избыточные положительные ионы в растворе могут взаимно разряжаться. Тогда возможность для ион-атомов переходить в раствор будет существовать все время, и процесс растворения металла может в этом случае проходить беспрепятственно.

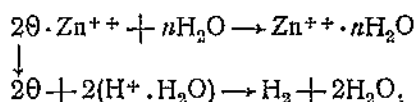
Понятно, что разряжать избыточные электроны должны были бы только какие-то положительные ионы раствора, но не ион-атомы металла, перешедшие в раствор, так как в последнем случае все свелось бы к восстановлению начального положения, т. е. к переходу ионов металла из раствора обратно на металл.

Итак, можно представить себе растворение металла в виде двух сопряженных процессов:

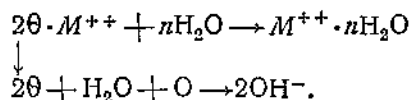


¹ Здесь и дальше подразумевается водный раствор, так как именно эти растворы важны практически при рассмотрении явлений электрохимической коррозии.

Здесь $K^+ \cdot nH_2O$ — гидратированный катион раствора. Часто это водородный ион $H^+ \cdot H_2O$. В результате разряда получается нейтральный атом K , который на металле снова может образовать ион-атом и соответствующий электрон, т. е. $K^+ \cdot \theta$. Понятно, что это относится как раз не к водородному иону, который после разряда образует нейтральный атом водорода H . Для случая цинка в серной кислоте пара сопряженных процессов изобразится следующим образом:

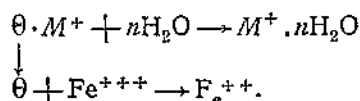


В присутствии кислорода в растворе можно написать также следующую пару сопряженных процессов:



Здесь кислород в присутствии молекулы воды принимает электроны и образует ион гидроксила. Последний процесс изображен здесь для двухвалентного металла; однако то же самое можно написать и для одновалентного, но тогда на 1 атом кислорода будет переходить в раствор 2 ион-атома металла.

Аналогичные процессы можно представить вообще с любым окислителем, способным принимать электроны, например:



И в этой реакции, наряду с переходом ион-атома металла в раствор, электрон разряжает окисный ион железа в закисный и, следовательно, понижает на единицу число положительных зарядов в растворе.

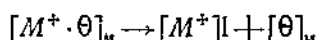
Обратим внимание на то, что во всех разобранных выше случаях наша система остается все время электронейтральной, т. е. не происходит накопления зарядов ни в какой части системы.

Итак, растворение металла возможно лишь при условии или одновременного разряда остающимся в металле электронами имеющихся в растворе положительных ионов, или при условии образования в растворе новых отрицательных ионов, как это имеет место в случае присутствия в растворе кислорода.

Переходя в раствор, металл теряет электрон, т. е. окисляется: наоборот, положительный ион раствора, приобретая электрон, разряжаясь или же переходя в низшую степень валентности, восстанавливается. С этой точки зрения корродирующий металл можно рассматривать как окислительно-восстановительную систему (Ox—Red).

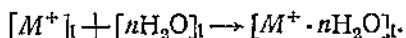
Разбирая схемы перехода в раствор ион-атомов металла, мы рассматриваем их только как возможные. Но отсюда еще далеко до реального процесса, так как должны существовать условия, при которых возможный процесс превращается в реальный. Каковы же эти условия?

Пусть энергия разрыва связи ион-атома с металлом



будет — W_a

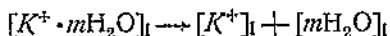
Здесь индекс M обозначает металл, индекс l — раствор. Энергия гидратации металлического иона



будет $+W_g$.

Алгебраическую сумму энергии W_g и $-W_e$ обозначим через W_A .

Энергию дегидратации катиона раствора



обозначим через $-W_{dg}$, а энергию установления связи между K^+ и электроном $[K^+]_l + [e]_e \rightarrow [K^+ \cdot e]_e$ через $+W_{de}$.

Алгебраическую сумму энергии W_{de} и $-W_{dg}$ обозначим W_K .

Процесс перехода ионов металла в раствор вообще может осуществляться при условии, если $W_A > W_K$, так как в этом случае будет происходить уменьшение свободной энергии системы.

Электрохимически это первое условие означает, что потенциал реакции окисления металла или в данном случае электродный потенциал металла (E_M) должен быть более отрицательным, чем потенциал сопряженной реакции восстановления (E_R)¹.

Второе условие касается места протекания обеих реакций, т. е. реакции перехода ион-атома металла в раствор и реакции разряда катиона раствора. По всей вероятности, две эти сопряженные реакции не могут происходить одновременно на одной и той же точке поверхности раздела металл — электролит, так как невозможно представить себе, чтобы уходящий в раствор, т. е. теряющий связь с металлом ион-атом, являлся одновременно и местом встречи электрона и катиона раствора.

Должны, следовательно, быть отдельные участки поверхности, от которых идут в раствор ион-атомы металла (анодные участки), и отдельные участки, на которых происходят сопряженные реакции разряда катионов избыточными электронами (катодные участки). Часто роль катодных участков на корродирующей поверхности выполняют места, отличные по химическому составу от анодных участков. Мы уже видели в § 1, что структурные составляющие в виде включений часто являются теми местами, где идут катодные реакции. Так, например, в случае коррозии цинка в серной кислоте катодными участками служат включения интерметаллических соединений $FeZn_7$, Zn_3Sb_2 или металлов Sn и др.

Конечно, катодные участки могут быть и не микроскопической величины, а представлять большие катодные поверхности. Например, пароводяной винт из бронзы является катодом, а железный корпус судна анодом; электролитом в данном случае служит морская вода. Мы увидим далее, что далеко не всегда катодными участками являются места, отличные по составу от анодных участков. Наличие участков одного и того же металла в различном физическом состоянии иногда достаточно, чтобы создать гальваническую пару. Например, если ударом деформировать уголок алюминиевого листа, то деформированный и недеформированный участки в 3% -ном растворе $NaCl$ составят пару, в которой деформированный участок играет роль анода и, следовательно, разрушается. Далее мы увидим, что весьма важные практически гальванические пары могут возникать и за счет разного характера защитных пленок на разных участках металлической поверхности, а также за счет разницы в составе растворов у различных мест погруженного в электролит металла.

¹ Следует обратить внимание на то, что разница в направлении знака неравенства происходит лишь потому, что условились электродному потенциалу, соответствующему более энергетически высокой реакции, приписывать знак минус.

Весьма важно подчеркнуть, что в процессе коррозии катодные и анодные участки большей частью не остаются постоянными. Пример этого мы уже видели при разборе коррозии цинка в кислоте. Катодное включение лишь некоторое время работает в качестве катода, а затем может потерять связь с цинком и будет само растворяться; в ходе процесса будут обнажаться новые катодные и анодные участки и т. д.

Таким образом, мы можем формулировать второе условие протекания процесса коррозии, как условие электрохимической гетерогенности (неоднородности) поверхности раздела металл-электролит. Может существовать разная степень этой гетерогенности. Электрохимическая неоднородность, возникающая только за счет разного физического состояния одного и того же металла (например, зерно и граница зерна), обычно слабее, чем в случае пар, составленных из химически разных металлов.

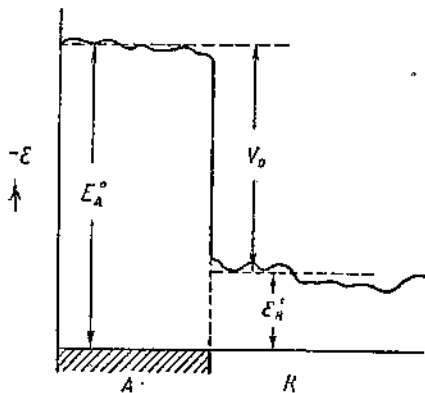
Количественно степень электрохимической неоднородности двух участков поверхности выражается, прежде всего, разностью их электродных потенциалов. На фиг. 29 изображены два соседних участка поверхности с разными потенциалами. Здесь E_K^0 — электродный потенциал катода, E_A^0 — электродный потенциал анода, а V^0 — начальная разность потенциалов. Необходимо подчеркнуть, что и значения электродных потенциалов и разность потенциалов относятся к самому началу действия этой пары, так как мы увидим впоследствии, что уже очень быстро эти величины сильно изменяются. По этой причине скорость коррозионного процесса никак не может быть связана с величиной начальной разности потенциалов V^0 . Далее мы на этом вопросе остановимся подробнее. На этой же схеме (фиг. 29) уровень как E_A^0 , так и E_K^0 показан не прямой, а несколько волнистой линией. Это сделано с целью подчеркнуть, что от одной точки поверхности к другой точке начальные потенциалы могут несколько меняться, и таким образом E_A^0 и E_K^0 представляют, строго говоря, некоторые средние значения. Можно представить себе поверхность с еще более сильно меняющимися значениями электродных потенциалов в различных точках поверхности.

Следует обратить особое внимание на строгую эквивалентность анодных и катодных процессов. Переходу одного одновалентного иона в раствор соответствует разряд одного одновалентного катиона на катоде. Переход одного двухвалентного иона с анода в раствор эквивалентен разряду двух одновалентных ионов на катоде или одного двухвалентного и т. д.

Таким образом, об интенсивности процесса коррозии мы можем судить не только по скорости анодного процесса, определяя количество ионов металла, переходящих в раствор в единицу времени, т. е. скорость разрушения металла, но и по количеству разряжающихся в единицу времени катионов на катоде.

Если анодные и катодные участки на поверхности металла существуют отдельно, то коррозионный процесс обязательно сопровождается явлением электрического тока.

Электроны, освобождающиеся на анодных участках в результате окисления металла, т. е. перехода ион-атомов металла в раствор, перетекают



Фиг. 29. Схема начальных электродных потенциалов двух участков (Акимов)

к катодным участкам, где они расходятся на катодные процессы восстановления. Понятно, что и это звено в цепи сопряженных процессов эквивалентно анодной и катодной реакциям. Следовательно, если бы мы могли измерить количество электронов (количество электричества), протекающее за какой-то промежуток времени между всеми анодными и катодными участками на корродирующей поверхности металла, то эта величина могла бы служить мерой коррозии. На основании закона Фарадея легко перейти от количества электричества (или силы тока за определенное время) к материальному расходу анода.

Если Q — количество электричества, протекающее за время t между анодными и катодными участками, i — сила коррозионного тока в амперах, F — константа Фарадея, A — грамм-атом металла, K — количество проркорродировавшего металла, n — валентность иона металла, то

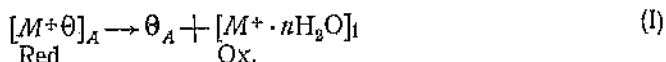
$$Q = it = \frac{F \cdot K \cdot n}{A},$$

или

$$K = \frac{QA}{F \cdot n} = \frac{itA}{F \cdot n}.$$

Напишем теперь основные сопряженные реакции типичного коррозионного процесса, причем индексом A будем обозначать анодный участок, K — катодный участок, l — электролит.

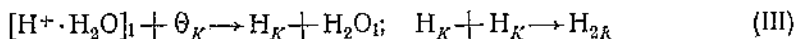
На аноде:



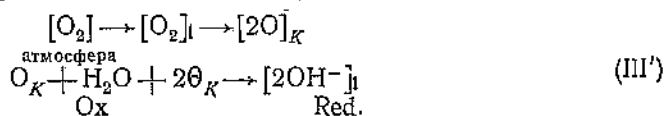
От анода к катоду (электрический ток)



На катоде:



Ox Red



Отметим, что при разряде гидратированного иона водорода на катоде (3) одновременно происходит дегидратация этого иона и освобождение молекулы воды.

Таким образом, коррозионный процесс можно рассматривать и как пару сопряженных окислительно-восстановительных процессов Ox — Red. Образование Ox — формы процесса (I) компенсируется возникновением Red — формы процесса (3,3').

Коррозионный процесс, сопровождающийся выделением на катодных участках молекулярного водорода, т. е. идущий по схеме (I), (II), (III), носит название коррозионного процесса с водородной деполаризацией. В случае если процесс идет по схеме (I), (II), (III'), т. е. с участием кислорода, он называется коррозионным процессом с кислородной деполаризацией.

§ 4. Поляризация

Если бы электродные потенциалы анодных и катодных участков корродирующего металла сохраняли свою первоначальную величину, то разрушения металла в сотни и тысячи раз превосходили бы действительно наблюдаемые.

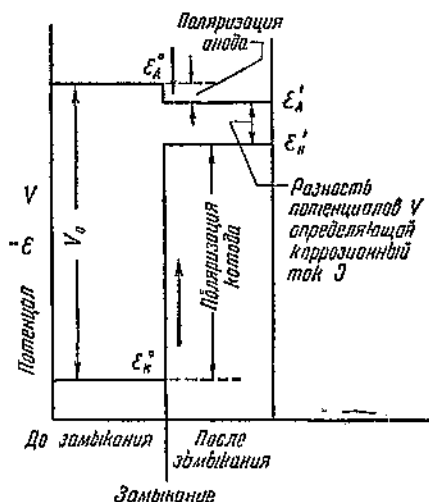
Положим, мы имеем модель микропары в виде обычного гальванического элемента (фиг. 25). Пусть анод состоит из цинковой пластинки и катод из медной. Электролитом будет слабый раствор H_2SO_4 . Электроды расположены достаточно близко, так что внутреннее сопротивление мало — положим 0,19; внешним сопротивлением (проводник и гальванометр) вследствие его малой величины можно пренебречь. Непосредственные измерения показывают, что электродный потенциал цинка будет около -1.0 V, электродный потенциал меди около $+0.1$ V. Таким образом, начальная разность потенциалов нашей пары V_0 равна 1.1 V. При сопротивлении 0.1 Ω в нашей системе должен течь ток силой $1.1:0.1=11$ A.

Если площадь каждого из электродов будет равна 5 см², то анодная плотность тока будет равна $11:5=2,20$ A. Эта огромная плотность коррозионного тока должна соответствовать и очень интенсивной коррозии. Нетрудно вычислить по закону Фарадея (стр. 42), что скорость коррозии должна быть равна:

$$K = \frac{i \cdot A \cdot t}{F \cdot n} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 65 \cdot 3600}{96500 \cdot 2} \approx 2,65 \text{ г/см}^2 \text{ час.}$$

Однако эксперимент показывает, что действительная скорость коррозии раз в 20—50 меньше вычисленной и соответственно меньше действительная плотность тока на аноде. Чтобы решить вопрос, за счет каких факторов снижается сила тока (и, следовательно, скорость коррозии), необходимо измерить электродные потенциалы анода и катода и время работы нашей пары и одновременно измерить силу тока и сопротивление нашей системы. Экспериментальная техника позволяет легко осуществить подобного рода измерение. Оказывается, что уже через очень короткое время после замыкания электродов пары разность потенциалов очень сильно уменьшается по сравнению с первоначальной. Вместе с тем сопротивление пары остается практически неизменным и, следовательно, уменьшение силы тока (и соответственно скорости коррозии) связано не с изменением сопротивления коррозионной пары, а с изменением потенциалов анода и катода и соответственно разности потенциалов сразу же после замыкания, т. е. как только пара начинает работать.

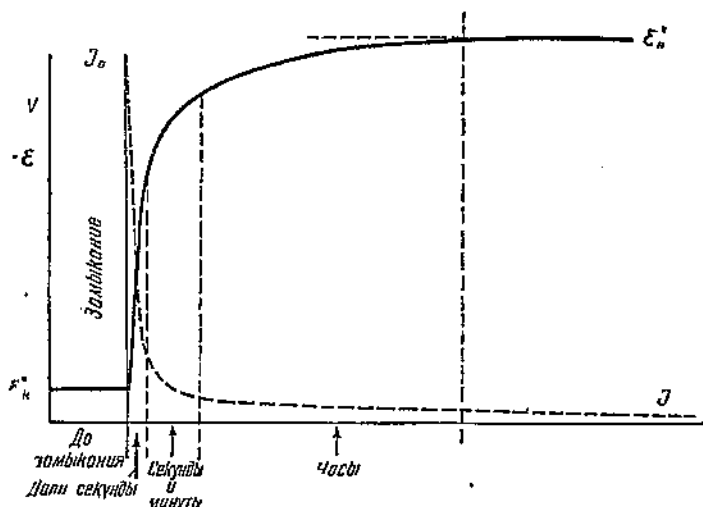
Изменение потенциалов происходит таким образом, что катод становится более отрицательным, а анод более положительным. Потенциалы катода и анода сближаются и разность между ними сильно уменьшается. Результаты измерения показывают, что в данном случае особенно сильно понижается потенциал катода. Однако мы встретимся и с более редкими случаями, когда сильнее изменяется в положительную сторону потенциал анода. Схематическая диаграмма на фиг. 30 дает представление об изменении электродных потенциалов гальванической пары после ее замыкания. Следует обратить внимание на то, что вверх по оси ординат у нас отложены отрицательные значения потенциала. Таким образом, передвижение уровня потенциала катода вверх означает, что потенциал катода



Фиг. 30. Схема изменения потенциалов катода (E_K), анода (E_A) и разности потенциалов ($E_K - E_A = V$) после замыкания гальванической пары (Акимов)

E_A^0 — начальный потенциал анода, E_K^0 — начальный потенциал катода, V^0 — начальная разность потенциалов, E_A' — потенциал анода после замыкания, E_K' — потенциал катода после замыкания

становится более отрицательным. Наоборот, передвижение уровня потенциала анода после замыкания вниз показывает, что потенциал становится положительнее. На схеме направление движения потенциала обозначено стрелками. Из этой схемы мы видим, что разность потенциалов после замыкания резко уменьшается, причем в данном случае главным образом за счет понижения потенциала катода. Изменение потенциалов электродов пары, а следовательно, и разности потенциалов и силы тока электрохимической пары, связанное с ее работой, носит название поляризации. Поляризация катода, приводящая к понижению потенциала катода, назы-



Фиг. 31. Изменение потенциала катода и силы тока вследствие поляризации (Акимов)

вается катодной поляризацией; поляризация анода, приводящая к повышению потенциала анода, носит название анодной поляризации. Как катодная, так и анодная поляризация ведут к уменьшению разности потенциалов, а следовательно, и к уменьшению коррозионного тока при прочих неизменных условиях. Мерой катодной и анодной поляризации будет, очевидно, величина изменения соответственно потенциала катода и анода, а мерой общей поляризации данной пары — изменение разности потенциалов от начальной V_0 до сохраняющейся длительно V , определяющей коррозионный ток I , а следовательно, и скорость коррозии K^* .

Факторы различного рода, уменьшающие поляризацию электродов (например, освобождение катода от притекающих электронов за счет разряда катионов или восстановления окислителей), носят название деполяризующих факторов, или деполяризаторов.

Можно представить себе случай для системы, обладающей некоторым сопротивлением, когда за счет поляризации потенциал катода станет равным потенциалу анода и, следовательно, разность потенциалов окажется равна нулю. Этот случай можно назвать полной поляризацией. Очевидно, в этом случае при полной поляризации электрохимической пары сила коррозионного тока и соответственно скорость коррозии будет равна нулю, т. е. такая система не будет обнаруживать какого либо коррозионного разрушения.

Экспериментальные данные показывают, что при поляризации сначала происходит сильное и очень быстрое (доли секунды после замыкания пары) изменение потенциала, затем значительно более медленное (секунды и минуты) и гораздо более слабое изменение и, наконец, очень медленное и

обычно весьма слабое изменение потенциала. Наконец, система может притти к устойчивому состоянию, когда изменения потенциалов уже происходить не будет. На фиг. 31 изображена схематически кривая изменения потенциала катода после замыкания. Кривая изменения потенциала анода за счет поляризации имеет аналогичный вид, но изменения будут происходить в обратную сторону. В соответствии с этим и кривая изменения силы тока во времени будет иметь такой же характер (фиг. 31).

В дальнейшем мы более подробно остановимся на механизме поляризационных явлений и на причинах изменения электродных потенциалов после замыкания электрохимической пары.

Поляризация в большой степени зависит как от материала электродов, так и от внешних условий и прежде всего от pH и состава раствора.

Заменим медный катод в нашей паре на платиновый, и мы сразу же отметим заметное возрастание коррозионного тока, т. е. ускорение коррозии анода. При этом ускорение происходит за счет уменьшения катодной поляризации. Наоборот, если мы заменим медный катод на свинцовый, то сила коррозионного тока упадет в связи с тем, что свинец в кислоте катодно поляризуется сильнее, чем медь. Если увеличить концентрацию водородных ионов (т. е. понизить pH), то коррозионный ток возрастет, причем измерения показывают, что повышение скорости коррозии связано, прежде всего, с уменьшением катодной поляризации и соответствующим увеличением действующей разности потенциалов. Уменьшение концентрации водородных ионов для большинства металлов, наоборот, связано с усилением катодной поляризации и замедлением коррозионного процесса. Наконец, если мы в раствор с невысокой концентрацией водородных ионов, где процесс коррозии идет сравнительно слабо (что соответствует току малой силы, протекающему в нашей системе), добавим сильный окислитель, например H_2O_2 или FeCl_3 , то мы отметим резкое увеличение силы тока и скорости коррозии. Следовательно, окислители сильно уменьшают поляризацию и увеличивают силу коррозионного тока.

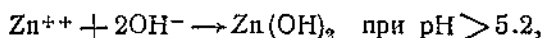
В настоящее время мы еще не в состоянии измерить электродные потенциалы на реальных микропарах, но нет никакого сомнения в том, что и здесь, так же как и в нашей модели, поляризационные явления играют очень большую роль. Таким образом, начальные значения электродных потенциалов катодных и анодных участков микропар вовсе еще не определяют величины коррозионного тока и скорости коррозии. Как только мы погрузим металл в электролит и микропары начнут работать (припомним, что они всегда замкнуты накоротко вследствие непосредственного контакта между анодными и катодными участками), так сейчас же возникнут поляризационные процессы, которые, в зависимости от условий, в большей или меньшей степени, но обычно очень значительно (в десятки и сотни раз) снизят разность потенциалов и силу тока. Если бы не было явлений поляризации, то металлы разрушались бы во много раз быстрее, чем это практически имеет место. Понятно, что в интересах борьбы с коррозией мы должны стремиться использовать поляризационные процессы, чтобы свести к возможному минимуму действующую разность потенциалов и силу коррозионных токов, а следовательно, и скорость коррозии.

§ 5. Вторичные процессы и образование пленок продуктов коррозии

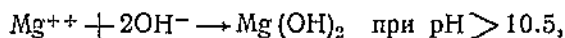
В процессе коррозии состав электролита у анодных и катодных участков меняется. Положим, что цинк корродирует в растворе серной кислоты. Тогда, согласно схеме коррозионного процесса (§ 3), у анодных участков будет происходить обогащение раствора ионами цинка, переходящими

в раствор из металла. У катодных участков будет происходить разряд ионов водорода притекающими сюда электронами и, следовательно, расхождение ионов водорода. Поэтому раствор у катода станет обедняться ионами водорода и соответственно pH будет повышаться. Если процесс коррозии идет за счет потребления кислорода на катодных участках, то в результате реакции образуются OH-ионы, что также ведет к повышению pH раствора. Таким образом, в случае коррозии в нейтральных электролитах зона раствора у катода по этой причине будет становиться более щелочной.

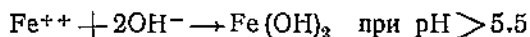
Следует обратить внимание на местный характер изменения состава электролита у анодных и катодных участков. Понятно, что как только появляется разница в составе электролита у электродов коррозионной пары по сравнению со всей массой раствора, так сейчас же процессы диффузии будут стремиться выравнять состав электролита во всех частях системы. При этом ионы металла от анодных участков и ионы OH⁻ от катодных участков будут диффундировать не только в толщу раствора, но и навстречу друг другу. Таким образом, ионы металла имеют возможность попасть в катодную область с повышенным значением pH, т. е. с более высокой концентрацией OH⁻-ионов. Если значение pH в катодной области достаточно высоко, то, попадая в эту область, ионы многих металлов могут дать нерастворимые соединения, которые должны выпасть в виде осадков. Например, в случае коррозии цинка в нейтральных электролитах:



в случае коррозии магния:

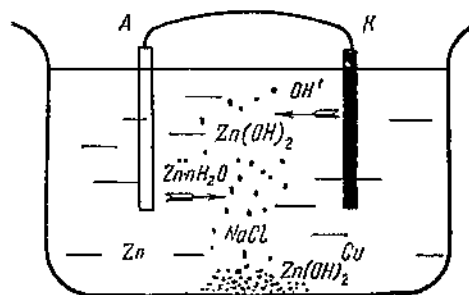


в случае коррозии железа:



и т. д.

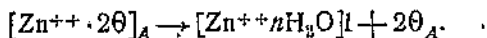
Передвижение ионов металла от анодных участков, ионов OH⁻ — от катодных, ионов H⁺ или каких-либо других из растворов к поверхности металла возможно, конечно, не только



Фиг. 32. Образование осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в случае пары $\text{Zn}-\text{Cu}$

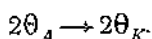
Очень важно место встречи ионов металла и OH⁻-ионов (или вообще место попадания ионов металла в область с достаточно повышенным pH). Положим, мы имеем два отдельных электрода из цинка (анод) и из меди (катод), соединенных проводом и погруженных в раствор NaCl (фиг. 32).

Тогда на аноде будет идти процесс:

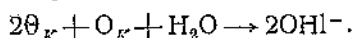


за счет диффузионных процессов. Перемешивание может значительно быстрее, чем диффузия, переместить ионы и выравнять концентрацию. Если продукты коррозии у анода обладают большим удельным весом, чем сам раствор, то они под действием силы тяжести будут перемещаться вниз. Токи в жидкости, зависящие от разности температур, также могут помогать силам диффузии в выравнивании состава раствора около поверхности металла.

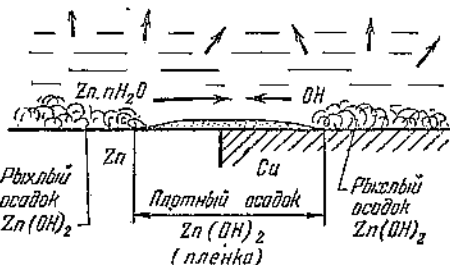
Электроны станут перетекать к катоду:



На катоде кислород, растворенный в электролите, будет восстанавливаться притекающими электронами:

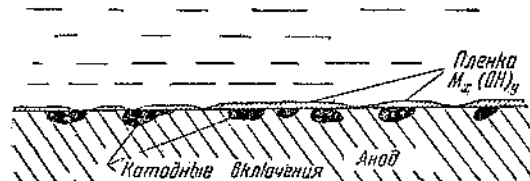


От анода, т. е. цинка, гидратированные ионы цинка будут диффундировать в толщу раствора: с другой стороны, от катода, т. е. медной пластинки, в раствор будут диффундировать ионы OH^- . Место встречи этих ионов и образование нерастворимого осадка $Zn(OH)_2$ очевидно будет происходить где-то в толще раствора, далеко от наших электродов (фиг. 32). Осадок в виде белых хлопьев будет медленно падать на дно сосуда, и через некоторое время (1—3 суток) в сосуде окажется горка осадка. Так как в нашем сосуде существуют токи жидкости вследствие термической неоднородности, испарения, толчков и т. д., то небольшое количество осадка будет переноситься и к электродам и осаждаться на них в виде легкого белого налета. Однако главная масса осадка будет скапливаться на дне сосуда.



Фиг. 33. Образование пленки $Zn(OH)_2$ у контакта $Zn-Cu$

Предположим теперь, что электроды в виде горизонтально расположенных пластинок непосредственно соприкасаются друг с другом (фиг. 33). Тогда некоторая часть осадка будет образовываться вследствие диффузии ионов цинка и ионов гидроксила навстречу друг другу в непосредственной близости к поверхности металла. Это обстоятельство очень важно, так как вблизи металлической поверхности действуют поверхностные, адсорбционные силы (§ 2), которые в состоянии прочно удерживать образующиеся молекулы $Zn(OH)_2$. В результате получается плотный, хорошо удерживающийся на поверхности металла осадок, обладающий уже некоторыми защитными свойствами.



Фиг. 34. Образование пленки продуктов коррозии за счет деятельности микропар (Акимов)

В данном случае такой осадок (пленка) из продуктов коррозии сможет образоваться только на небольшой части поверхности у стыка анодного и катодного участков. Остальная часть поверхности покроется рыхлым и не обладающим защитными свойствами осадком, который получается в результате медленного осаднения хлопьев $Zn(OH)_2$, образовавшегося в удаленных от поверхности металла областях раствора.

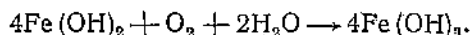
Однако могут существовать условия, когда большая часть поверхности металла будет закрыта защитной пленкой продуктов коррозии. Если катод распределен в анодной основе в виде мелких включений (фиг. 34), то в результате коррозии может образоваться пленка продуктов коррозии, которая будет покрывать значительную часть всей поверхности металла. В этом случае гораздо больше возможность встречи ионов цинка с ионами гидроксила в горизонтальном направлении вблизи металла, т. е. еще в зоне действия поверхностных сил. Таким образом, в случае коррозии за счет

микропар защитная пленка может образоваться легче, чем в случае коррозии за счет макропары. Конечно, очень многое зависит и от других условий, в частности от соотношения площадей анодной и катодной фазы, от степени измельчения этих фаз, от pH раствора и т. д.

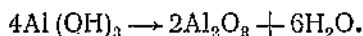
Часто, однако, дело не ограничивается образованием осадка гидроокиси в том или ином виде. Если металл обладает несколькими степенями валентности, то обычно в раствор переходят ионы низшей валентности и образующаяся гидроокись также соответствует этой степени валентности.

Например, в случае коррозии железа в раствор переходят Fe^{++} -ионы и при встрече с OH^- -ионами образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Однако растворы обычно в большей или меньшей степени содержат растворенный кислород воздуха и поэтому возможен дальнейший процесс окисления гидрата закиси до гидрата окиси:



В зависимости от условий и главным образом от содержания в растворе кислорода и значения pH могут получиться и значительно более сложные соединения. Образующийся при коррозии гидрат окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ может в дальнейшем претерпевать изменения с образованием окиси алюминия:



Изменение состава продуктов коррозии связано и с изменением их свойств, в частности защитных свойств, если только продукты коррозии образуют пленки. Многие особенности коррозионных процессов связаны с такого рода изменениями свойств продуктов коррозии. Условимся называть анодную и катодную реакции (§ 1) первичными реакциями коррозионного процесса, а продукты этих реакций — первичными продуктами коррозии. В противоположность этим реакциям, взаимодействие между собой продуктов первичных реакций с электролитом и растворенными в нем газами, а также все последующие изменения в продуктах коррозии будем называть вторичными реакциями и соответственно вторичными продуктами коррозионного процесса. Защитные пленки, получающиеся на металле в результате самого электрохимического коррозионного процесса, мы также будем называть вторичными пленками, отличая их от первичных пленок, которые были на металле до погружения его в электролит и которые являются обычно продуктами химического воздействия кислорода на поверхность металла (гл. 1).

Вторичные пленки, затрудняя доступ электролита к металлу и диффузию продуктов коррозии от металла в раствор, могут также влиять на дальнейшее течение коррозионного процесса.

§ 6. Классификация коррозионных элементов; реальность микроэлементов

Коррозионным элементом мы называем гальванический элемент, за счет работы которого идет коррозионный процесс. Если рассматривать в простейшем случае систему, состоящую только из двух различных участков поверхности металла, можно говорить о коррозионной паре. Как мы уже знаем, в большинстве случаев корродирующую металлическую поверхность приходится рассматривать как многоэлектродный элемент, т. е. как сложную систему различных катодных и анодных участков.

Прежде всего мы разделим коррозионные элементы на две группы, в зависимости от величины составляющих элемент электродов:

I. Макроэлементы (или макропары в простейшем случае) — элементы с электродами, доступными невооруженному глазу.

II. Микроэлементы (или микропары) — элементы с электродами микроскопических размеров.

Конечно, часто корродирующая поверхность может представлять комбинацию как микро-, так и макроэлементов. Подобный пример изображен на фиг. 35. Повидимому, в ближайшее время придется выделить еще третью группу:

III. Субмикроэлементы. Элементы, площадь которых столь мала, что не может быть обнаружена даже при очень больших увеличениях. Об этих элементах мы знаем вообще еще очень мало.

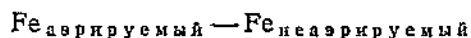
Следующим классифицирующим признаком мы избираем характер коррозионного элемента. Здесь мы выделим такие группы:

A. Элементы, электроды которых различаются химически. Примерами этой группы будут дуралюмин $Al-CuAl_2$ (микроэлементы), стальной корпус судна (Fe) — бронзовый винт (Cu/Sn) (макроэлементы).

Б. Элементы, электроды которых одинаковы по химическому составу и отличаются друг от друга лишь по физическому состоянию. Например Al деформированный — Al отожженный (макроэлемент), зерно Zn — граница зерен Zn (микроэлементы).¹

В. Элементы, возникающие вследствие разницы в защитных пленках на разных участках поверхности металла. Пленка при этом может быть как первичного, так и вторичного происхождения. Примером этого рода могут служить микропары на железе и алюминии.

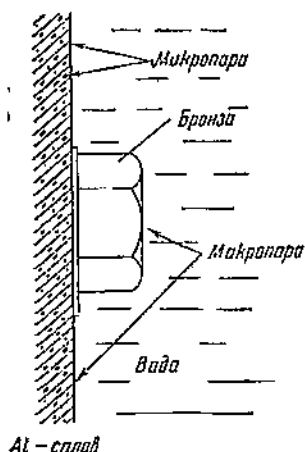
Г. Элементы, возникающие вследствие неодинакового состава электролита около разных участков поверхности металл/электролит. Наиболее важными элементами этого рода являются так называемые пары дифференциальной аэрации, которые возникают вследствие разности концентрации кислорода в жидкости, омывающей металл, т. е. из-за неодинакового притока кислорода к разным местам поверхности металла. Примером может служить элемент:



Коррозию, которая связана с гетерогенной структурой металла или сплава, мы будем называть структурной коррозией. Коррозия как следствие контактов различных металлических материалов в конструкции (макропары) — может быть названа коррозией конструкции.

Наша классификация коррозионных электрохимических элементов (пар) представлена в табл. 5.

Понятно, что ввиду крайне малых размеров электродов микропар и своеобразного их положения (горизонтальное расположение и непосредственный контакт друг с другом) очень трудно непосредственно измерить электродные потенциалы и силу тока в отдельных микропарах. Тем не менее, можно двумя различными методами непосредственно обнаружить присут-



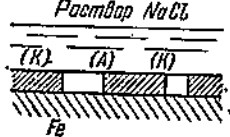
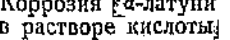
Фиг. 35. Схематическое изображение комбинации микро- и макропар (Акимов)

¹ Если по границам зерен есть выделение какой-либо структурной составляющей то, конечно, этот случай должен быть отнесен к группе А.

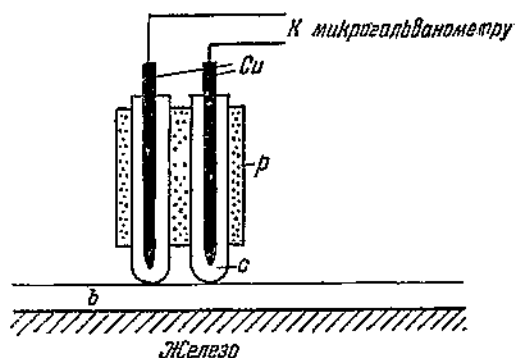
ствие работающих микропар на корродирующей поверхности и, следовательно, доказать их реальность. Первый метод основан на ответвлении части тока микропар и обнаружении его с помощью весьма чувствительного микрогальванометра. Этим методом Эвансу [1] удалось впервые доказать реальность токов на корродирующей железной пластинке. Опыт был поставлен следующим образом (фиг. 36). Тщательно очищенная пластинка железа а

Основные типы микроэлементов

Таблица 5

Группа	Характер коррозионного элемента	Причины возникновения микроэлементов	Примеры
А	Химические различия в электродах, микроразмеры электродов	Гетерогенность металла	
Б	Различия в физическом состоянии электродов; микроразмеры электродов	Структурные особенности металла	
В	Защитная пленка — поры и трещины в пленке; микроразмеры электродов	Структурная гетерогенность пленки	
Г	Химические различия в электродах; замикроскопические размеры электродов (атомы и группы атомов)	Структуры твердых и жидких растворов металлов	

покрывалась слоем фильтровальной бумаги *б*, смоченной в растворе 0,01N NaHCO_3 и играющей роль электролита. На фильтровальную бумагу остро-



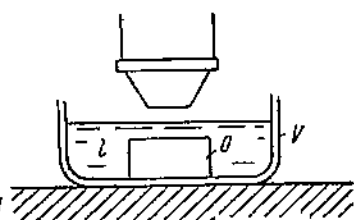
Фиг. 36. Схема прибора для обнаружения микроэлементов на железе (по Эвансу)

жно помещали ножки прибора, отводящего часть тока микропар и пропускающего его через микрогальванометр. Прибор состоял из двух заостренных медных проволок, окисленных с поверхности. Таким образом, каждая проволочка представляла примитивный обратимый микроэлектрод $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Снаружи проволоки покрыты слоем фильтровальной бумаги *с*, смоченной тем же раствором. Скреплены проволоки изолирующим патроном *р*. Осторожно передвигая приборчик на образце, можно было отметить

усиление или ослабление тока, протекающего через микрогальванометр. Если до опыта нанести царапинку на железную пластинку, то приближение приборчика к царапине отмечается сильным возрастанием тока, причем направление тока показывает, что царапина является сильным анодом.

В другом методе обнаружения микропар используются цветные индикаторы. Мы уже знаем, что в результате катодной реакции прилегающая к катоду зона раствора обогащается OH^- -ионами. Поэтому, если нейтральный раствор, например NaCl , сделать вязким, прибавив к нему желатин или агар-агар, то добавление к раствору некоторого количества фенолфталеина должно дать в катодной зоне красное окрашивание. Индикаторы на анод-

ные продукты коррозии, конечно, должны быть выбраны в соответствии с химическим характером анодных участков. Так, например, для алюминия можно применить раствор ализарина в спирте, для железа — водный раствор железосинеродистого калия $[K_3Fe(CN)_6]$. Если выбрать образец сплава с не слишком маленькими катодными составляющими, то под микроскопом уже при увеличении в 50—100 раз можно заметить красное окрашивание около катодных участков и появление соответствующей окраски около анодных участков. Конечно, окрашивание получается значительно более бледным, чем в опытах с большим электродом, и приходится довольно много экспериментировать, чтобы получить такие условия которые давали бы достаточно четкую картину.



Фиг. 37. Прибор для определения катодных и анодных участков под микроскопом

V — ванночка, O — образец, l — раствор, M — столик микроскопа

Сам опыт осуществляют следующим образом (фиг. 37): M — столик металлографического микроскопа, V — ванночка, O — образец, l — раствор. Наблюдение начинают вести сразу после заполнения ванночки раствором и получающуюся картину регистрируют через определенные промежутки времени. Подобного рода прибор был применен для микроскопического определения катодных и анодных участков на алюминиевых сплавах, корродирующих в растворах $NaCl$ [5].

Л и т е р а т у р а

1. Э ван с, Коррозия, пассивность и защита металлов. Металлургиздат, 1941, гл. I.
2. Де ля Рив, Заметки о действии разбавленной серной кислоты на цинк 1830; сб. Электрохим. теория корр., ОНТИ, 1938.
3. Страуманн, Электрохимическая теория коррозии металлов, 1933; сб. Электрохим. теория корр., ОНТИ, 1938.
4. Э ван с и Хор, Механизм коррозии металлов, 1934; сб. Электрохим. теория корр., ОНТИ, 1938.
5. А к и м о в и О л е ш к о, Исследование структурной коррозии алюминиевых сплавов, ч. II, Тр. ВИАМ, № 18, 1934.

Глава III

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ 1. Обратимые и необратимые электродные потенциалы

Вопрос об электродных потенциалах на металлической поверхности в электролите приобретает в отношении коррозии очень большую роль. Здесь следует различать три стороны этого вопроса. Во-первых, нас интересует природа и величина начальных электродных потенциалов различных металлов в различных случаях коррозии, в зависимости от разнообразных факторов. Во-вторых, для нас важно распределение начальных электродных потенциалов на металлической поверхности. Иными словами, нам хотелось бы знать величину электродного потенциала в каждой точке границы металл/раствор и таким образом определить как величины начальных разностей потенциалов, так и площадь анодных и катодных участков. В-третьих, весьма важен вопрос об изменении электродных потенциалов от начала работы коррозионных элементов (т. е. от погружения металла в электролит) вследствие явлений поляризации и развития вторичных процессов.

Практически для нас, конечно, важны длительно действующие токи в коррозионных элементах, определяемые длительно действующими разностями потенциалов. Иными словами, для нас важны электродные потенциалы, уже изменившиеся под влиянием поляризации и других факторов, так как именно они определяют силу коррозионных токов и, в конечном счете, материальный расход анодных участков, т. е. коррозию. Однако и значения начальных потенциалов весьма существенны, поскольку они обуславливают распределение поверхности металл/раствор на анодные и катодные участки и поскольку значения длительно действующих разностей потенциалов в некоторой степени могут быть связаны и с начальными электродными потенциалами.

О каких же электродных потенциалах идет речь при рассмотрении коррозионных процессов? В электрохимии привыкли иметь дело с обратимыми электродными потенциалами [3, 4, 5, 6, 8]. Это потенциалы равновесия между металлическим электродом и ионами того же самого металла, находящимися в растворе в той или иной концентрации, например Cu/Cu^{++} ; Zn/Zn^{++} и т. д. Известно, что эти потенциалы подчиняются уравнению Нернста:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_1,$$

где C_1 — концентрация ионов металла в растворе. Другими словами, потенциал металла изменяется пропорционально логарифму концентрации его ионов в растворе. Строго говоря, концентрация C_1 в формуле Нернста, особенно для не слишком разбавленных растворов, должна быть заменена активностью ионов в данных условиях.

Каждому обратимому электродному потенциалу соответствует вполне определенное состояние подвижного равновесия между металлом и соответ-

ствующим ионом, выражаемое простым уравнением $[M \rightleftharpoons M^+]$, например $Cu \rightleftharpoons Cu^+$ или $Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$ и т. д. Это значит, что, увеличивая концентрацию собственных ионов металла в растворе у электрода, мы будем повышать его электродный потенциал; разбавляя раствор, мы будем понижать электродный потенциал металла, причем эти изменения происходят обратимо. Здесь определенной концентрации (активности) ионов металла в растворе соответствует определенное значение электродного потенциала. Электродные потенциалы металлов, измеренные при активности ионов в растворе, равной единице, называются также нормальными, или стандартными, потенциалами. Понятно, что если мы хотим сравнить значения электродных потенциалов металлов между собой, то мы должны производить это сравнение в одинаковых условиях и, прежде всего, при одинаковой активности их собственных ионов в растворе. Обычно сравнивают нормальные потенциалы.

Исследования последних лет показали, что между металлом и раствором действительно существует постоянный обмен ионами. Ион-атомы переходят с поверхности металла в раствор; одновременно ионы металла из раствора переходят на металл. Реальность обмена ионами была подтверждена опытами с так называемыми „мечеными“ атомами. Если в состав металлического электрода ввести некоторое количество радиоактивного изотопа этого металла, то через некоторое время изотоп распределяется между двумя фазами, т. е. между металлом и раствором. Очевидно, кинетическое равновесие между электродом и раствором может быть только в том случае, если скорость процесса перехода ионов из металла в раствор $M_s^+ \rightarrow M_l^+$ равна скорости обратного процесса $M_l^+ \leftarrow M_s^+$.

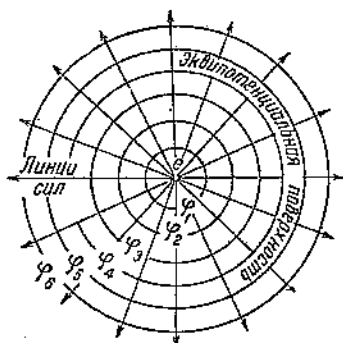
Обмен ионами между двумя частями нашей системы весьма важен практически, так как от величины этого обмена, т. е. от скорости прямого и обратного процесса, зависит устойчивость потенциала [14]. Из некоторых электрических свойств двойного слоя на границе металл/раствор можно вычислить, что если скорость обмена очень мала — меньше 10^{-10} А/см², то потенциал становится неустойчивым. Такой потенциал может быть сдвинут поляризацией на любое новое значение, и ток обмена не вернет его к первоначальной величине в конечный отрезок времени. При скорости обмена больше 10^{-10} А/см² потенциал получается устойчивым. Если заполяризовать такой электрод до какого-то нового значения, то после устранения источника поляризации ток обмена через некоторое конечное время вернет потенциал к первоначальному значению, соответствующему кинетическому равновесию между металлом и раствором.

В области коррозионных процессов мы большей частью не имеем растворов собственных ионов металла, а растворы чужеродных ионов [15]. Например, мы можем встретиться с потенциалом Al в растворе 0.1N NaCl или Cu в 1N растворе H₂SO₄ и т. д. По крайней мере в начальный момент времени в растворе будут, следовательно, ионы Na⁺, а не Al⁺⁺⁺, H⁺, а не Cu⁺⁺, и т. д. Спрашивается, какие же потенциалы мы измеряем в этом случае и каким процессам соответствуют эти потенциалы. Прежде всего назовем потенциалы электродов, для которых условия не дают прямых указаний относительно характера обратимого процесса обмена, — необратимыми электродными потенциалами. Эти потенциалы чрезвычайно расширяют область электродных потенциалов металлов, так как теперь каждому металлу соответствуют не только потенциалы в растворе собственных ионов, но ряд потенциалов в растворах чужеродных, несобственных ионов, которые изменяются от природы как катионов, так, часто, и анионов, присутствующих в растворе, и от их концентрации. В области необратимых потенциалов простая формула Нернста, выведенная для условий равновесия, уже неприменима непосредственно. Только в том случае,

если удастся найти и для необратимого потенциала обратимый процесс, и притом такой, который обеспечивает устойчивость потенциала, т. е. свести его хотя бы и косвенно к обратимому, — возможно применение уравнения Нернста.

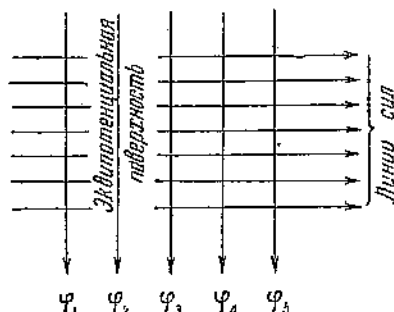
§ 2. Механизм возникновения электродного потенциала

В любом электрическом поле можно найти поверхности, соответствующие одинаковому значению электрического потенциала, так называемые



Фиг. 38. Центральное электрическое поле

Радиусы — линии сил. Шаровые поверхности — эквипотенциальные поверхности



Фиг. 39. Продольное электрическое поле

Горизонтали — линии сил. Нормальные к ним плоскости — эквипотенциальные поверхности

эквипотенциальные поверхности. В центральном поле одного заряда, например, это будут шаровые поверхности (фиг. 38), в продольном поле — плоскости, нормальные к линиям сил (фиг. 39) и т. д. Электрическим (или электростатическим) потенциалом φ называется величина, отрицательный градиент которой равен значению напряженности электростатического поля ξ [1]:

$$\xi = -\text{grad } \varphi. \quad (13)$$

Градиент потенциала равен производной от потенциала по нормали n к эквипотенциальной поверхности

$$\text{grad } \varphi = \frac{d\varphi}{dn}, \quad (14)$$

т. е. представляет изменение потенциала при передвижении в поле по нормали к эквипотенциальной поверхности, т. е. по силовой линии.

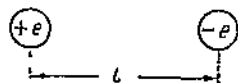
Положим, что в электрическом поле мы имеем какие-то две точки 1 и 2 с разными значениями потенциала φ_1 и φ_2 . Тогда, если мы переместим единичный электрический заряд (величина заряда $e=1$) из точки 1 в точку 2, то мы совершим определенную работу. Независимо от пути, выбранного для перемещения заряда из точки 1 в точку 2, эта работа будет равняться:

$$\int_2^1 d\varphi = \int_2^1 \xi_n^n dn = \varphi_2 - \varphi_1 = A. \quad (15)$$

Здесь ξ — напряженность электрического поля, а dn — элемент пути. Таким образом, мерой потенциала по отношению к какому-то другому потенциалу может быть работа, совершенная при передвижении единичного точечного заряда.

В дальнейшем нам часто придется пользоваться понятием двойного слоя. Два противоположных по знаку, но равных по величине электрических заряда, находящихся на определенном расстоянии друг от друга, называются диполем (фиг. 40). Момент диполя равен произведению величины заряда на расстояние между зарядами

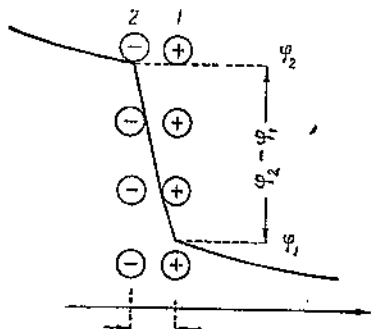
$$\mu = e \cdot l, \quad (16)$$



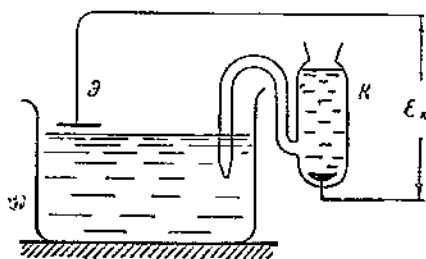
Фиг. 40. Электрический диполь

где e — заряд диполя, а l — расстояние между зарядами. Многие молекулы представляют диполи и обладают определенным дипольным моментом. Молекула воды обладает довольно значительным дипольным моментом, равным $185 \cdot 10^{-18}$ эл.-стат. единиц. Положительный конец молекулы составляют два иона водорода, а отрицательный конец — ион кислорода. Молекулы многих органических соединений также обладают большим дипольным моментом.

Двойной слой можно рассматривать, как весьма тонкий слой (l — мало), составленный из диполей. Толщина слоя определяется расстоянием между зарядами диполей, составляющих двойной слой. Плотность диполей σ в двойном слое представляет количество диполей на 1 см^2 поверхности слоя.



Фиг. 41. Схема скачка потенциала в двойном слое



Фиг. 42. Измерение изменения скачка потенциала на границе раствор/воздух

Мощность (или момент) двойного слоя выражается аналогично моменту отдельного диполя произведением плотности слоя на толщину слоя

$$\tau = \sigma \cdot l. \quad (17)$$

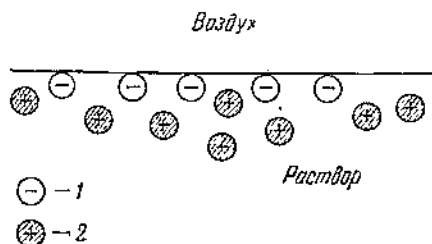
В электростатике показано [1] (теорема Грина), что при переходе от одной стороны двойного слоя к другой электрический потенциал испытывает скачок, причем величина его выражается разностью потенциалов

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 4\pi\tau = 4\pi\sigma l. \quad (18)$$

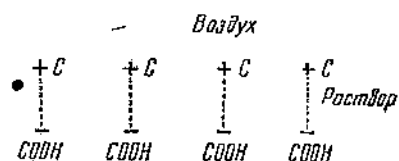
Таким образом, чем больше плотность диполей в двойном слое и расстояние между зарядами, тем больше скачок потенциала в двойном слое. На фиг. 41 схематически показано строение двойного слоя и изменение потенциала при переходе через двойной слой.

На границах раздела двух фаз часто приходится встречаться с появлением двойного слоя и соответствующего скачка потенциала [8, 9]. Рассмотрим, например, границу раствор/воздух (фиг. 42). При помощи дискового электрода (Э) и каломельного электрода (К) можно измерить изменение скачка потенциала на этой границе при нанесении на поверхность раствора каких-либо веществ, например масла, или при введении в раствор

различных электролитов. Чтобы измерения можно было осуществить, поверхность плоского электрода ($\mathcal{E}$) покрывается тонким слоем радиоактивного вещества. При этом воздушный промежуток между электродом и раствором становится проводником электричества за счет некоторой ионизации воздуха.

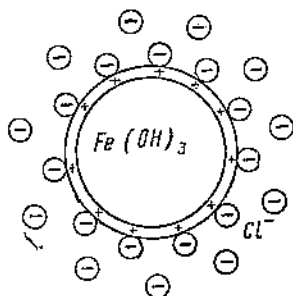


Фиг. 43. Строение двойного слоя на границе раствор KJ /воздух.
[1 — ион пода, 2] — ион калия

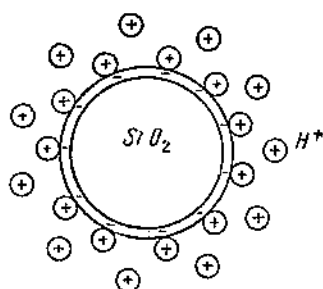


Фиг. 44. Строение двойного слоя на границе пальмитиновая кислота/воздух на поверхности водного раствора

Если раствором служит $0.01N$ водный раствор HCl , то при нанесении на поверхность раствора миристиновой кислоты, изменение скачка потенциала достигает более 200 mV . Если в раствор ввести KJ , то также наблюдается изменение скачка потенциала на границе раствор/воздух. В последнем случае поверхность адсорбирует преимущественно отрицательно заряженные ионы иода и образуется двойной слой, как изображено на фиг. 43. Слой пальмитиновой кислоты на поверхности водного раствора дает двойной слой с другим расположением зарядов, так как цепочки пальмитиновой кислоты



Фиг. 45. Коллоидная частица $Fe(OH)_3$ с адсорбированными ионами хлора

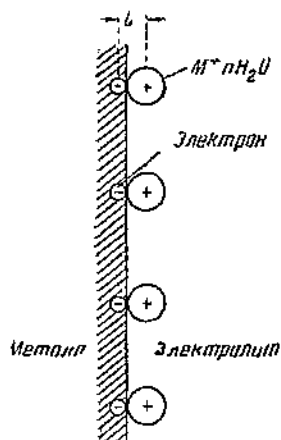


Фиг. 46. Коллоидная частица SiO_2 с адсорбированными ионами водорода

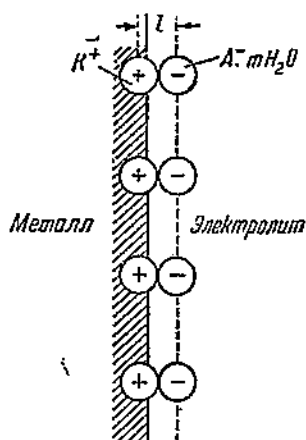
располагаются у поверхности таким образом, что положительный конец молекулы (углеводородный) находится на поверхности, а отрицательный (карбоксильный) — в растворе (фиг. 44). Двойные слои подобного рода и отвечающие им скачки потенциалов могут быть, в соответствии с механизмом их возникновения, названы адсорбционными. Явления адсорбции ионов на коллоидных частицах также должны сопровождаться появлением двойных слоев. Например, коллоидная частица $Fe(OH)_3$ в растворе, содержащем хлор-ионы, сама заряжена снаружи положительно и притягивает отрицательные ионы хлора (фиг. 45), частица SiO_2 адсорбирует в кислых растворах H^+ -ионы (фиг. 46).

Наличие разных фаз создает большие трудности при определении скачка потенциалов в двойном слое. При измерении приходится иметь дело с целым рядом скачков потенциала, и результат измерения относится не к отдельному скачку, а к их сумме. Однако можно определять изменение скачка

потенциала при тех или иных изменениях в системе. В вышеприведенном примере (фиг. 42) со скачком потенциала на границе раствор/воздух измеряется сумма, по крайней мере, четырех скачков потенциала в разных двойных слоях. *I* — раствор/воздух; *II* — воздух/плоский электрод *Э*; *III* — плоский электрод *Э*/каломельный полуэлемент *К*; *IV* — каломельный полуэлемент *К*/раствор. Понятно, что результат измерения нельзя отнести к какому-либо определенному скачку потенциала. Но если мы вводим в раствор *KJ* и измеряем изменение скачка потенциала, то это изменение, конечно, с полным правом следует



Фиг. 47. Двойной слой при выходе иона металла из металла в раствор



Фиг. 48. Двойной слой при выходе иона из раствора на металл

отнести к границе раствор/воздух (*I*); изменение на границе каломельный полуэлемент *К*/раствор (*IV*) при введении в раствор *KJ* можно заранее определить экспериментально или вычислить.

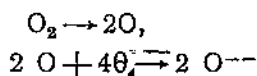
Характерной особенностью всех описанных двойных слоев является относительная неподвижность зарядов двойного слоя, так как находятся они на диэлектрике. Детальное изучение двойных слоев этого рода показало, что строение их более сложно. За неподвижными зарядами внешней обкладки в растворе находится более широкий слой относительно подвижных ионов (так называемый диффузный слой Гуи-Штерна) [13].

Рассмотрим теперь возникновение двойного слоя на металле, погруженном в электролит. Здесь возможны три случая. Во-первых, при взаимодействии металла и электролита силы гидратации могут оказаться большими, чем силы связи между ионами и электронами в металле. Тогда от поверхности металла некоторое количество ион-атомов в виде гидратированных ионов перейдет в раствор. Эти ионы образуют внешнюю положительную часть двойного слоя, тогда как внутреннюю обкладку создадут избыточные теперь электроны, оставшиеся в металле в эквивалентном количестве. Следует особо подчеркнуть, что никуда от поверхности металла перешедшие в раствор ионы уйти не могут в силу электростатического взаимодействия (притяжения) между разноименными частями двойного слоя, т. е. между электронами и гидратированными ионами. В раствор обычно переходят отнюдь не все поверхностные ион-атомы, а только небольшая их часть, так как уже относительно небольшая плотность зарядов на поверхности раздела металл/электролит создает значительные разности потенциалов. Понятно, что как только возникает двойной слой вследствие перехода в раствор некоторого количества ион-атомов металла, так переход новых ион-атомов в раствор все более

и более затрудняется, поскольку взаимодействие между обкладками слоя усиливается и разрыв связи между ион-атомом и электроном делается невозможным. На фиг. 47 изображен двойной слой этого рода; здесь металл заряжается отрицательно, а раствор положительно. При погружении многих электроотрицательных металлов (Zn, Cd, Mg, Fe и др.) в воду, в растворы кислот, щелочей, солей получают двойные слои подобного типа.

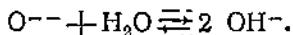
Если силы гидратации не в состоянии разорвать связь между ион-атомом и электроном, то может возникнуть двойной слой иного характера. Катионы раствора в некотором количестве могут адсорбироваться поверхностью металла и образовать положительную внутреннюю обкладку двойного слоя, а роль внешней обкладки будут играть избыточные анионы раствора, притянутые к поверхности вследствие электростатического взаимодействия. Таким образом, расположение обкладок двойного слоя в этом случае обратно предыдущему. Здесь металл заряжается положительно, а раствор отрицательно (фиг. 48). Этого рода двойные слои, повидимому, возникают на более электроположительных металлах при погружении их в раствор, содержащий в значительной концентрации катионы электроположительных металлов, например Pt, в растворе, содержащем Pt^{++} или Au или Ag, Hg в растворе Hg солей и т. д.

Наконец, в особых случаях может оказаться, что ни ионы металла не могут выйти из металла в раствор, ни катионы раствора не в состоянии адсорбироваться на металле. В этом случае, очевидно, нет возможности для возникновения какого-либо двойного слоя за счет электродного процесса. Однако и в этом случае возможно возникновение двойных слоев иного происхождения, например, за счет адсорбции растворенных в электролите газов. Пусть в нейтральный раствор погружена платина. Ионы платины не переходят в раствор; вместе с тем, в растворе отсутствуют достаточно положительные ионы, которые могли бы перейти на металл. Однако в растворе имеются молекулы растворенного кислорода. Последние адсорбируются на поверхности платины с образованием сначала атомов, а затем ионов.



и образуется двойной слой, внешнюю обкладку которого составляют ионы кислорода, а внутреннюю — положительно заряженные ионы платины. При невысокой концентрации кислорода в растворе такой потенциал на платине будет, вероятно, неустойчивым.

Если через раствор пропускать кислород, будет устанавливаться равновесие между ионами кислорода на поверхности металла и OH^- -ионами раствора и платиновый электрод будет вести себя как устойчивый кислородный электрод



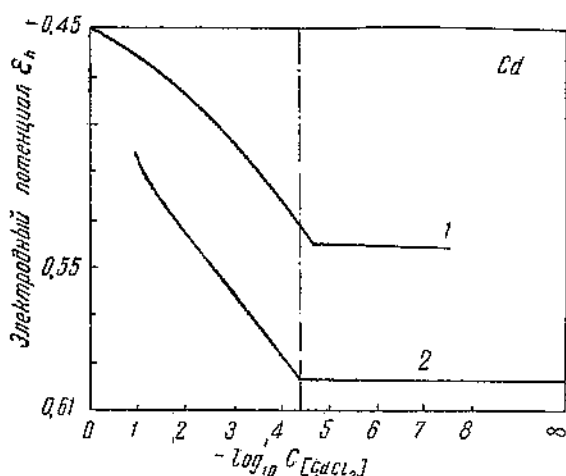
Механизм возникновения двойного слоя на поверхности раздела металл/электролит на самом деле, конечно, гораздо сложнее приведенных нами схем. Строение двойных слоев, вероятно, также гораздо сложнее, нежели система двух простых однородных обкладок. В некоторых условиях, например в сильно разбавленных растворах и для двойного слоя, на металле возможно существование диффузной области за „жесткой“ обкладкой непосредственно у самой поверхности металла. В некоторых случаях возможны сложные двойные слои, когда значительная часть (может быть, даже большая часть) собственных ионов металла во внешней обкладке замещена другими, содержащимися в растворе катионами. Дальнейшие усложнения в структуре двойных слоев могут создавать другие атомы и молекулы или адсорбированные на металле еще до погружения металла в электролит или

же попавшие на поверхность металла из электролита. Как мы увидим дальше, большую роль в этом отношении играют газы, особенно кислород, присутствующий в воздухе и растворенный практически во всех электролитах.

Отметим две характерные особенности двойных слоев на металле: во-первых, обкладки слоя лежат в разных фазах — в жидкой и твердой — и, во-вторых, поскольку внутренняя обкладка представляет или избыточные электроны (отрицательный заряд) или, наоборот, недостаток электронов (положительный заряд), в проводнике, возможно, при наличии необходимых условий, передвижение электронов или из металла, или, наоборот, в металл.

§ 3. Необратимые потенциалы электродов 1-го и 2-го рода

Прежде чем перейти к рассмотрению необратимых потенциалов металлов в растворах несобственных ионов, мы должны сделать несколько замечаний о по-



Фиг. 49. Изменение потенциала Cd в растворе $CdCl_2$ или $CdSO_4$ (кривая 1) или в растворе $1N KCl + CdCl_2$ (кривая 2) в зависимости от концентрации соли кадмия (Гетти и Спунер)

тенциалах металлов в растворах собственных ионов, которые обычно считаются обратимыми. Многие металлы (например Hg , Cu , Ag , Cd) в широком диапазоне концентраций растворов собственных ионов показывают достаточно хорошее подчинение уравнению Нернста. Однако есть ряд металлов, для которых уравнение Нернста совсем не выполняется [10]. Сюда относится, прежде всего, такой технически важный металл, как железо. Потенциалы алюминия и магния в растворах собственных ионов тоже совсем не удовлетворяют уравнению Нернста. Кроме того, некоторые металлы, вообще подчиняющиеся закону Нернста, перестают удовлетворять ему при очень низких концентрациях собственных ионов. Например, для кадмия зависимость потенциала от разбавления имеет такой вид, какой показан на фиг. 49. До концентрации, равной около $10^{-4.4}$ М, потенциал изменяется с логарифмом концентрации и, хотя и не точно, следует уравнению Нернста. Однако при более низкой концентрации потенциал Cd уже не зависит от концентрации. Причины этого явления еще не совсем выяснены и пока могут быть предложены только более или менее вероятные гипотезы. Согласно одной из них, независимость потенциала от концентрации ниже определенного ее предела объясняется возникновением минимального количества собственных ионов при погружении металла даже в чистую воду. Поэтому,

уменьшая концентрацию ионов в растворе за некоторым пределом, мы уже не в состоянии понизить действительную концентрацию ионов металла у поверхности электрода. Другое объяснение состоит в том, что при очень низких концентрациях собственных ионов последние уже не играют роли в образовании двойного слоя и возникает потенциал второго рода с участием OH^- -ионов воды.

Таким образом, даже потенциалы металлов в растворах собственных ионов отнюдь не для всех металлов и не для всех условий оказываются обратимыми.

Изучение необратимых потенциалов в растворах несобственных ионов показывает, что природа их не во всех случаях одинакова, и в области коррозии приходится иметь дело с несколькими типичными случаями необратимых потенциалов разного характера. В табл. 6 приведены значения электродных потенциалов важнейших металлов в растворах 3% NaCl и 3% NaCl + 0,1% H_2O_2 .

Таблица 6

Электродные потенциалы металлов в растворах 3% NaCl
и 3% NaCl + 0,1% H_2O_2
(по водородной шкале) (Акимов)

Металл	Электродный потенциал в 3% растворе NaCl		Электродный потенциал в растворе 3% NaCl + 0.1% H ₂ O ₂		Стандартный потенциал
	начальный	конечный	начальный	конечный	
Вольты					
Ag	+ 0.24	+ 0.20	+ 0.23	+ 0.23	+ 0.80
Cu	+ 0.02	+ 0.05	+ 0.20	+ 0.05	+ 0.34
Bi	- 0.15	- 0.18	—	—	+ 0.28
Sb	- 0.12	- 0.09	—	—	+ 0.25
Sn	- 0.25	- 0.25	- 0.08	+ 0.1	- 0.1
Pb	- 0.39	- 0.26	- 0.35	- 0.24	- 0.12
Ni	- 0.13	- 0.02	+ 0.2	+ 0.05	- 0.22
Co	- 0.17	- 0.45	—	—	- 0.29
Cd	- 0.58	- 0.52	+ 0.50	- 0.50	- 0.40
Fe	- 0.34	- 0.50	- 0.25	- 0.50	- 0.43
Cr	- 0.02	+ 0.23	+ 0.40	+ 0.60	- 0.557
Zn	- 0.83	- 0.83	- 0.77	- 0.77	- 0.76
Mn	- 1.05	- 0.91	—	—	- 1.04
Al	- 0.63	- 0.63	- 0.52	- 0.52	- 1.34
Mg	- 1.45	—	- 1.4	—	- 1.55

Пусть мы измеряем электродный потенциал цинка в 1*N* растворе KCl. Потенциал этот устанавливается довольно быстро и оказывается приблизительно равным $-0,85$ V. Сравнение этого значения с обратимым нормальным потенциалом ($-0,76$ V) показывает, что они довольно близки. Значение $-0,85$ V в сущности соответствовало бы обратимому потенциалу Zn в растворе собственных ионов при концентрации последних 0,01—0,001 *N*. Цинк — сильно отрицательный металл, поэтому вполне вероятно, что при погружении цинка в любой электролит или даже в чистую воду некоторое количество ионов цинка сейчас же переходит в раствор и образует двойной слой типа θ_{Zn} — Zn^{++} . В присутствии кислорода воздуха несовершенная поверхность цинка образует микропары, и за счет деятельности этих микропар некоторое количество цинковых ионов может легко образоваться

в растворе. Таким образом, природа двойного слоя и электродного потенциала в данном случае такая же, как и для обычного равновесного потенциала цинка, с той лишь разницей, что структура двойного слоя получится, вероятно, сложнее благодаря присутствию в электролите значительного количества посторонних ионов. Так как потенциал цинка слабо меняется с концентрацией собственных ионов, то некоторое уменьшение или увеличение концентрации собственных ионов в растворе у поверхности металла, связанное, например, с разным количеством микропар (более чистый или более загрязненный металл) мало отражается на значении электродного потенциала. Таким образом, некоторые необратимые потенциалы можно рассматривать, как искаженные обратимые потенциалы 1-го рода.

Предположим теперь, что мы имеем медный электрод, погруженный в раствор 1 N NaCl. Результаты измерения показывают, что электродный потенциал такого электрода равен $+0.05$ V. Если даже сравнить это значение с потенциалом обратимого медного электрода при малой концентрации собственных ионов порядка 0.001 — 0.00001 N, то необратимый потенциал оказывается значительно более отрицательным.

Следовательно, этот потенциал никак нельзя рассматривать, как некоторую аномалию обычного обратимого потенциала 1-го рода. Однако при рассмотрении многих необратимых потенциалов есть еще и другой путь. Некоторые металлические электроды в растворах собственных ионов ведут себя как электроды 2-го рода, обратимые по отношению к аниону, подобно известным в электрохимии электродам типа $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$; $\text{Ag}|\text{AgBr}|\text{Br}^-$; $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}|\text{OH}^-$ и т. д.

Для этих электродов, как известно, концентрация собственных ионов и соответствующее значение электродного потенциала определяются произведением растворимости. Например, для электрода $\text{Cu}|\text{CuCl}|\text{Cl}^-$

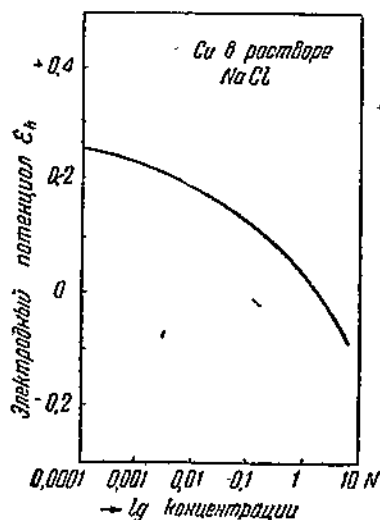
$$[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] = \text{const} = 1.7 \cdot 10^{-6}.$$

Квадратными скобками здесь обозначены концентрации катиона и аниона.

Увеличивая концентрацию хлор-иона, мы тем самым понижаем электродный потенциал. При понижении концентрации хлор-иона, наоборот, концентрация Cu^+ -иона увеличивается и соответственно повышается потенциал электрода.

На фиг. 50 изображена зависимость потенциала меди в растворе от логарифма концентрации хлорида [18]. Хотя мы и не имеем здесь линейной зависимости, однако ясно, что увеличение концентрации хлор-иона ведет к понижению потенциала меди, что и следует ожидать, если считать нашу систему электродом 2-го рода типа $\text{Cu}|\text{CuCl}|\text{Cl}^-$. Конечно, этот потенциал не полностью отвечает равновесному электроду, так как условия в данном случае более сложны. Искажения возникают как вследствие того, что электрод не сразу приходит в состояние равновесия с раствором, так и вследствие некоторых осложняющих явлений. В частности, в этих условиях возможно образование комплексов, понижающих концентрацию собственных ионов металла у электрода.

Итак некоторая часть необратимых потенциалов есть в сущности искаженные обратимые потенциалы 2-го рода. При погружении медной пластинки



Фиг. 50. Изменение потенциала меди в зависимости от концентрации NaCl (Акимов и Батраков)

в раствор, содержащий OH^- -ионы, получается электрод 2-го рода, близкий к электроду $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Значение этого потенциала определяется в основном концентрацией OH^- -ионов. Многие другие металлы, особенно электроположительные, также образуют в растворе несобственных ионов электроды 2-го рода, если только продукты взаимодействия металла и электролита обладают относительно низким произведением растворимости.

Если потенциалы электродов 1-го рода для чистых металлов еще являются какой-то, хотя бы и очень грубой мерой их коррозионной активности, то потенциалы электродов 2-го рода не стоят в какой-либо простой связи с коррозионным поведением металлов. Рассмотрим медь в растворе 0.1 N NaCl и в растворе 0.1 N NaOH . В растворе 0.1 N NaCl потенциал меди будет равен -0.13 V , а в растворе $0.1\text{ N NaOH} + 0.05\text{ V}$. Между тем, коррозия меди в растворе хлорида будет идти значительно сильнее, чем в растворе щелочи.

Итак, среди необратимых потенциалов металлов мы, прежде всего, выделяем две большие группы: необратимые потенциалы, сводящиеся в конце концов к искаженным обратимым потенциалам 1-го рода, и необратимые потенциалы, близкие по своей природе к обратимым потенциалам 2-го рода, но искаженные и усложненные за счет побочных влияний, связанных с условиями их возникновения в среде, содержащей несобственные ионы.

§ 4. Факторы, влияющие на электродный потенциал [15]

В области коррозии нам приходится наиболее часто встречаться с начальными электродными потенциалами следующих типов:

А. Потенциалы простых необратимых электродов

1. Приводимых к обратимым электродам 1-го рода.
2. Приводимых к обратимым электродам 2-го рода.

Б. Потенциалы сложных электродов

1. Бинарных и более сложных структур.
2. Потенциалы электродов типа пленка — пора.
3. Потенциалы твердых растворов и интерметаллических соединений.

С потенциалами газовых электродов (водородного, кислородного, хлорного и т. д.) как начальных электродных потенциалов нам приходится иметь дело очень редко. Однако, как мы увидим дальше, потенциал работающего катода большей частью можно рассматривать как потенциал кислородного или водородного электрода.

Явление электродного потенциала относится к пограничной области между металлом и раствором. Поэтому среди многочисленных факторов, влияющих на величину электродного потенциала, мы можем, прежде всего, выделить следующие:

1. Внутренние факторы, связанные с самим металлом: природа металла, физико-химическое его состояние и структура, состояние поверхности, присутствие на поверхности металла защитных пленок (первичных), атомы и молекулы, адсорбированные поверхностью металла, механические деформации и напряжения в металле.

2. Внешние факторы, связанные с электролитом: химическая природа растворителя, природа и концентрация ионов в растворе, природа и концентрация растворенных газов и различных веществ, не распадающихся на ионы. Сюда же включим факторы, относящиеся к физическим условиям (температура, давление, свет и т. д.)

Наконец, к группе внешних факторов мы причисляем также все факторы, возникающие в самом процессе коррозии в результате различных вторичных

реакций. Сюда, прежде всего, относятся вторичные защитные пленки и слои продуктов коррозии, которые также могут влиять на величину электродного потенциала. До настоящего времени мы не имеем детального исследования влияния разнообразных факторов на необратимые электродные потенциалы. Поэтому мы в состоянии только оценить порядок действия того или иного фактора и рассмотреть влияние только некоторых важных факторов. Конечно, один и тот же фактор, в зависимости от характера электродного потенциала (1-го рода, 2-го рода, сложный электрод и т. д.), может влиять совершенно различно. В особенности, для сложных электродов часто трудно выяснить действие того или иного фактора без специального исследования. Бесспорно, на первом месте в ряду факторов, влияющих на электродный потенциал, приходится поставить природу самого металла. Действительно, при переходе от одного к другому металлу (в одном и том же растворе и при одних и тех же условиях) электродный потенциал может изменяться в пределах от -3.0 V для Li и до -1.0 V для Pt , т. е. около 4 V .

Состояние поверхности, т. е. более или менее тонкая его механическая обработка, чистота поверхности и т. п., заметно влияет на электродный потенциал, примерно в пределах до 1 V . Особенно большое влияние оказывают первичные защитные пленки. В этом случае большей частью приходится иметь дело со сложным электродом типа пленка—пора. Защитные пленки в некоторых случаях могут изменять величину электродного потенциала и на величину свыше 1 V . Защитные пленки большей частью повышают электродный потенциал металла. Наоборот, разрушение первичных пленок в растворе, увеличение числа и размеров пор и трещин, а также увеличение проницаемости пленки для ионов раствора вообще связано с понижением электродного потенциала. Сильное влияние для некоторых металлов оказывают также адсорбированные на поверхности металла атомы газа, растворенного в жидкости, или же газа, в атмосфере которого находился металл до погружения в электролит.

Так, например, для Cu в растворе 1 N KOH в присутствии кислорода потенциал равен около -0.035 V , а в том же растворе в присутствии водорода -0.805 V ; для Sn в растворе 1 N KCl в присутствии кислорода потенциал получается равным -0.22 V , а в присутствии водорода -0.26 V . Другие данные о влиянии адсорбированных на поверхности газов можно найти в табл. 7.

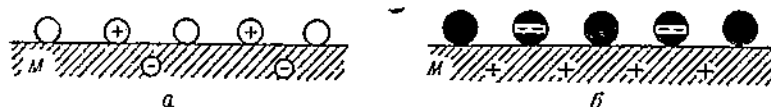
Большой частью электродный потенциал металла в присутствии кислорода более электроположителен, чем в присутствии водорода. Это справедливо почти для всех металлов и всех типичных растворов за немногими исключениями (ср. значение для потенциалов разных металлов в различных электролитах в присутствии кислорода и в присутствии водорода в табл. 7). Можно объяснить влияние на потенциал адсорбированных на поверхности металла газов следующим образом. Кислород, адсорбируясь на металле, образует хотя бы частично отрицательно заряженные ионы. Поэтому электроны у поверхности металла отталкиваются от отрицательно заряженных ионов и уходят дальше от поверхности металла, в силу чего повышается работа выхода электрона, а вместе с тем и электродный потенциал. Водородные атомы, наоборот, будучи адсорбированы на металлической поверхности, частично образуют положительные ионы. Взаимодействие между положительными ионами водорода и электронами облегчает реакцию отрыва иона металла от электрона, т. е. понижает работу выхода. В результате электродный потенциал становится более отрицательным. Можно представить себе также и возникновение двойных слоев при адсорбции на поверхности металла кислорода и водорода. В случае адсорбции кислорода и образования отрицательно заряженных O^{--} у поверхности металла возникает положительный заряд; наоборот, при адсорбции водорода и возникновении положитель-

Таблица 7

Электродные потенциалы металлов в 1 N растворах KCl, KOH и HCl при насыщении газами O_2 , H_2 , N_2 по водородной шкале, в вольтах (по Крюгеру и Каленбергу)

Металл	Газ O_2			Газ H_2			Газ N_2		
	KCl	KOH	HCl	KCl	KOH	HCl	KCl	KOH	HCl
Ag	+0.186	+0.10	+0.202	+0.185	-0.070	+0.205	+0.193	+0.090	+0.210
Al	-0.53	—	—	-0.525	—	—	-0.535	—	—
Au	+0.415	+0.440	+0.780	+0.430	+0.050	+0.690	+0.420	+0.080	+0.780
Bi	+0.034	-0.272	+0.100	-0.050	-0.390	+0.075	-0.030	-0.375	+0.090
Cd	-0.50	-0.980	-0.565	-0.575	-1.007	-0.575	-0.570	-0.980	-0.575
Co	-0.170	-0.55	-0.10	-0.315	-0.610	-0.167	-0.310	-0.590	-0.160
Cr	+0.38	-0.310	—	+0.260	-0.800	—	+0.240	-0.770	—
Cu	+0.035	-0.035	+0.240	-0.025	-0.305	-0.030	-0.015	-0.300	-0.030
Fe	-0.495	-0.270	-0.29	-0.475	-0.675	-0.340	-0.455	-0.670	-0.350
Hg	+0.255	+0.096	+0.26	+0.244	+0.056	+0.270	+0.244	+0.065	+0.265
Mg	—	-0.890	—	—	-1.180	—	—	-1.145	—
Mo	+0.080	-0.320	+0.395	+0.050	-0.400	+0.376	+0.034	-0.415	+0.365
Ni	-0.020	+0.052	-0.070	-0.420	-0.095	-0.125	-0.115	-0.040	-0.125
Pb	-0.265	-0.555	-0.290	-0.320	-0.600	-0.315	-0.302	-0.610	-0.315
Pt	+0.425	+0.130	+0.720	-0.250	-0.540	+0.030	+0.380	+0.100	+0.650
Sb	-0.075	-0.554	+0.170	-0.185	-0.610	+0.112	-0.173	-0.620	-0.115
Si	+0.025	-0.375	-0.170	-0.088	-0.282	-0.260	-0.120	-0.310	-0.220
Sn	-0.220	-0.560	-0.307	-0.260	-0.770	-0.330	-0.250	-0.760	-0.320
W	+0.005	-0.370	+0.340	-0.037	-0.420	+0.345	-0.028	-0.420	+0.305
Zn	-0.830	-1.234	-1.225	-0.840	-1.245	-0.835	-1.245	-1.240	-1.240

но заряженных ионов H^+ сам металл заряжается отрицательно. При этом вовсе не обязательно, чтобы все адсорбированные атомы газа перешли в ионное состояние. Достаточно, если даже небольшая часть поверхности металла будет нести ионы кислорода или, в другом случае, ионы водорода. Схематически двойные слои на металле в связи с адсорбцией водорода и кислорода изображены на фиг. 51 (а и б).



Фиг. 51. Схематическое изображение двойных слоев при адсорбции водорода и кислорода на металле

а — двойной слой при адсорбции водорода, б — двойной слой при адсорбции кислорода

Другие газы (например, азот) тоже влияют на электродный потенциал, но механизм действия их еще совершенно неизвестен. Порядок влияния адсорбированных газов на электродный потенциал можно оценить сотыми и иногда десятими долями вольта. Другие атомы и молекулы, будучи адсорбированы на металле, также, по всей вероятности, влияют на электродный потенциал, но пока мы имеем еще слишком мало экспериментальных данных.

Деформации и напряжения в металле обычно понижают электродный потенциал, хотя в большинстве случаев не сильно — на тысячные и сотые вольта. Действие этого фактора может сказываться в силу двух разных причин:

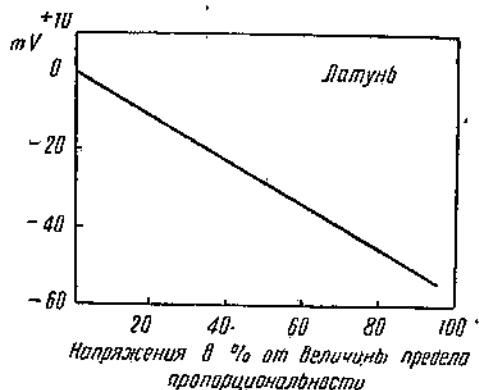
Во-первых, деформированный металл, повидимому, имеет несколько более низкую работу выхода, так как в этом случае ион металла может легче покинуть решетку металла; иначе говоря, легче может быть разорвана металлическая связь.

Во-вторых, если металл образует первичную защитную пленку, или же пленка образуется уже в начальный момент действия электролита на металле,

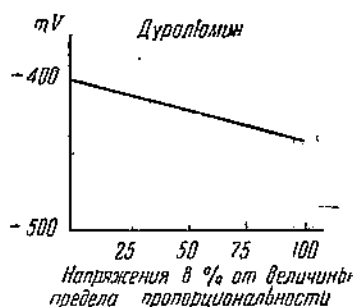
то пленка на деформированном или напряженном металле оказывается менее прочной и легче разрушается от влияния внутренних напряжений в металле. Поэтому пленка на напряженном металле вообще содержит большее число трещин, а сами трещины, вероятно, большей величины, чем металл без внутренних напряжений, т. е. не напряженный или не деформированный.

На фиг. 52 изображено влияние напряжений на электродный потенциал латуни в растворе $1\text{ N NaCl} + 1\%$ HCl , а на фиг. 53 — то же на изменение потенциала дуралюмина в том же растворе. И в том и в другом случае напряжения выражены в процентах от значения предела пропорциональности материала. Из приведенных данных следует, что напряжения от нуля до величины, соответствующей пределу пропорциональности, понижают электродный потенциал на несколько десятков милливольт.

Из внешних факторов мы остановимся сначала на очень важной характеристике электролита — концентрации водородных ионов (pH).



Фиг. 52. Изменение электродного потенциала латуни в зависимости от напряжения до предела пропорциональности. Раствор: $1\text{ N NaCl} + 1\%$ HCl (Крениг и Булычева)



Фиг. 53. Изменение электродного потенциала дуралюмина в зависимости от напряжения до предела пропорциональности. Раствор $1\text{ N NaCl} + 1\%$ HCl (Крениг и Булычева)

Уже беглый просмотр данных в табл. 7 показывает, что изменение pH раствора (типичные 1 N растворы KOH , KCl , HCl) сильно влияет на величину электродного потенциала; порядок изменения потенциала при этом — десятые вольта, в пределах грубо до 1 V . Влияние изменения pH не имеет одинакового характера для разных металлов.

Большое влияние на электродный потенциал оказывают окислители в растворе. В коррозионных процессах особенно часто окислителем является растворенный в электролите кислород воздуха. Окислители большей частью повышают электродный потенциал. Помимо уже разобранного выше влияния адсорбированного кислорода, повышение потенциала может происходить также вследствие возникновения окисной защитной пленки или же сокращения пор и трещин в первичной пленке. Вообще окислители способствуют поддержанию на металле хорошего защитного окисного слоя. В этом случае, конечно, повышение потенциала сопровождается и уменьшением скорости коррозии.

Если прибавление окислителя сказывается на состоянии пленки мало, то для сложного электрода все-таки может наступить заметное повышение электродного потенциала, так как присутствие окислителя может уменьшать катодную поляризацию, что ведет к повышению потенциала катода, вследствие чего и общий измеряемый потенциал также оказывается более электроположительным. Такого рода влияние окислителя может и не быть связано с уменьшением скорости коррозии. Наоборот, в этих случаях, наряду с заметным повышением потенциала, может происходить и очень интенсивная

коррозия. Так, например, в 2*N* растворе азотной кислоты потенциал меди через 24 часа равен $+0,277\text{ В}$ и при этом идет интенсивное разрушение меди, сопровождаемое выделением окислов азота; в 2*N* растворе серной кислоты через 24 часа потенциал более отрицателен и равен $-0,1978$; в то же время скорость коррозии меди в этом растворе очень мала.

Резкие изменения потенциала в положительную сторону часто связаны с переходом металла в пассивное состояние, когда металл совершенно перестает быть активным по отношению к данной среде и ведет себя, в сущности, как благородный металл. Пассивность часто появляется при достижении определенной концентрации окислителя в растворе.

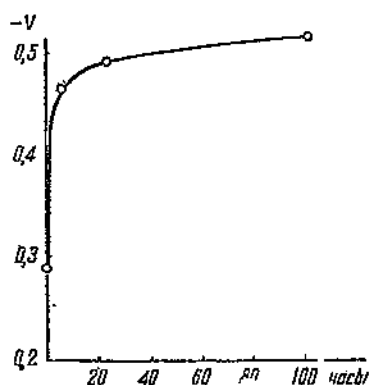
При выяснении влияния pH и окислителей на электродный потенциал очень важно иметь систематические, а не отрывочные результаты исследования для данного момента. До настоящего времени диаграммы e_m — pH получено еще очень мало.

Сильное влияние на электродный потенциал оказывают также комплекссообразователи, так как, связывая собственные ионы металла, перешедшие в раствор, в устойчивые комплексы, они понижают концентрацию собственных ионов металла у поверхности металла и этим сильно понижают потенциал.

Медь в растворах цианидов и в аммиачных растворах может иметь поэтому очень низкий электродный потенциал, например, в 1*N* растворе NH_4OH через 1 час медь имеет потенциал, равный $-0,226\text{ В}$. Золото, медь, ртуть по этой же причине имеют низкие значения потенциалов в растворах цианидов. Чем выше концентрация комплекссообразователя, тем вообще ниже значения электродного потенциала.

Если металл покрыт защитной пленкой и вследствие этого его потенциал повышен, то заметное (иногда сильное) понижение могут произвести ионы, легко проникающие через защитную пленку. К такого рода ионам прежде всего относится Cl^- -ион, ионы SO_4^{--} , NO_3^- и др. обладают гораздо меньшей проникающей способностью.

Можно получить ориентировочные данные о проникающей способности ионов, измеряя ток между алюминиевым анодом и платиновым катодом



Фиг. 54. Изменение электродного потенциала железа в 30% растворе NaCl в присутствии воздуха (Акимов)

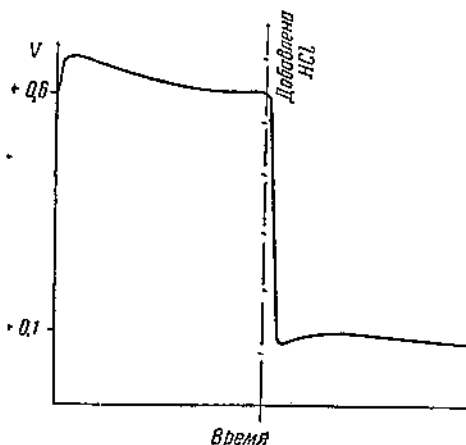
Таблица 8
Сравнительная проникающая способность анионов
(по Эванс и Бриттон)

Соль	Плотность тока, А/см^2
Хлористый калий	3.9
Бромистый калий	3.5
Иодистый калий	2.9
Фтористый калий	0.8
Сернистый калий	0.14
Азотнокислый калий	0.03
Фосфорнокислый калий	0.003

в растворе, содержащем 0.001*M* хромовокислого калия и соль изучаемого аниона (0.05*M*). Хромат нужен здесь для того, чтобы защитная пленка на алюминии могла все время возобновляться. Так как окись алюминия является изолятором, измеренная плотность тока зависит от проникающей способности анионов; чем выше плотность тока, тем большей проникающей способностью обладает анион. При измерениях соблюдаются постоянные стандартные условия.

В табл. 8 приведены данные о проникающей способности различных анионов.

В растворах, содержащих хлориды, потенциал металла с защитной пленкой изменяется часто не сразу, а постепенно, так как необходимо некоторое время для проникновения ионов хлора через трещины и поры к поверхности металла. Если кислородные атомы вообще способны поддерживать защитную пленку на многих металлах, то ионы хлора склонны разрушать защитную пленку на многих металлах, и в этом смысле кислород и ионы хлора являются антагонистами. На фиг. 54 приведен пример действия хлор-иона на потенциал железа, имеющего уже защитную пленку, образовавшуюся еще на воздухе. Видно, что с течением времени ионы хлора, несмотря на присутствие воздуха в растворе, проникают через защитную пленку; это сказывается в довольно сильном понижении электродного потенциала. Особенно сильное падение потенциала происходит при нарушении хлор-ионами пассивного состояния металла. В этом случае уже небольшая концентрация хлор-ионов может привести к резкому падению потенциала. Например, нержавеющая сталь 18—8 легко пассивируется в слабом растворе KMnO_4 , и потенциал ее принимает положительное значение около $+0.65 \text{ V}$. Однако это состояние неустойчиво: достаточно добавить к раствору некоторое количество соляной кислоты, чтобы электродный потенциал резко упал в область значительно более отрицательных значений $+0.1 \text{ V}$. При этом начинается сильный коррозионный процесс, так что это значение потенциала относится к сложному энергично работающему электроду (фиг. 55).



Фиг. 55. Изменение электродного потенциала нержавеющей стали 18% Cr, 8% Ni в 0,005% растворе KMnO_4 (пассиватор) при добавлении 1 см³ конц. HCl (активатор). Объем раствора 75 см³, площадь образца 6 см² (Акимов и Вруцевич)

Влияние таких факторов, как температура, давление, свет и т. д., на необратимые электродные потенциалы почти совершенно не исследовано. Обычно влияние температуры не превышает сотых долей вольта на каждые 10° . Однако изменение температуры может быть связано и с изменением других, более сильно действующих факторов (например, концентрации кислорода в растворе); и тогда косвенное действие температурного фактора может быть более сильным.

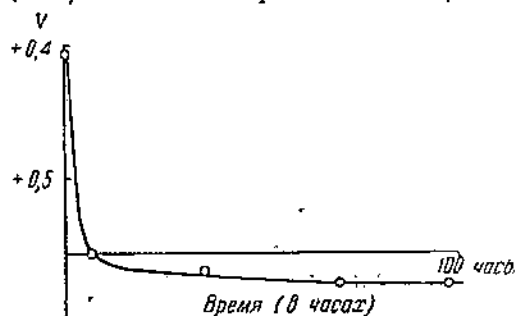
В коррозионной области важным фактором является также движение раствора. Этот фактор может изменять потенциал в зависимости от природы металла и условий среды как в отрицательную, так и в положительную сторону. Понижение потенциала при движении раствора часто связано с уменьшением концентрации собственных ионов у поверхности металла. Ионы, перешедшие в раствор, при движении раствора легче удаляются от поверхности, чем только вследствие диффузии и конвекционных токов. Иногда понижение потенциала может быть связано и с более быстрым доставлением к поверхности веществ, связывающих ионы в нерастворимые соединения и комплексы. Повышение потенциала при движении раствора обычно получается или в том случае, когда в растворе имеются вещества, способствующие наступлению пассивного состояния (часто кислород), либо в случае сложного электрода, если перемешивание сильно уменьшает катодную поляризацию вследствие более энергичного подвода деполяризатора к катодным участкам.

Действие факторов, возникающих в самом процессе коррозии, очень индивидуально и в большей степени зависит от происходящего коррозионного процесса.

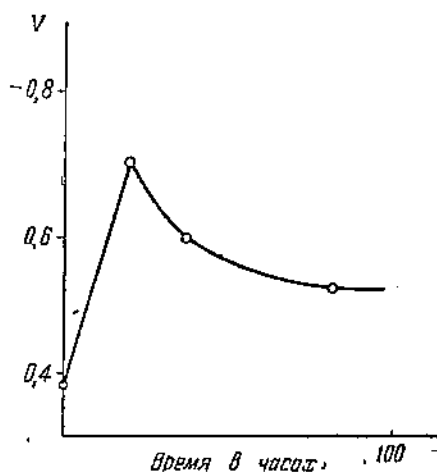
Для большей ясности сопоставим рассмотренные выше факторы с порядком изменения потенциала:

Химическая природа металла	вольты (до 4V)
Состояние поверхности (включая и первичные защитные пленки)	десятые вольты
Адсорбированные атомы и молекулы на поверхности (особенно газов O_2 и H_2)	сотые и десятые вольты
Механические деформации и напряжения	тысячные и сотые вольты
Химическая природа и концентрация раствора	десятые вольты и вольты
Температура (на каждые 10°)	сотые вольты

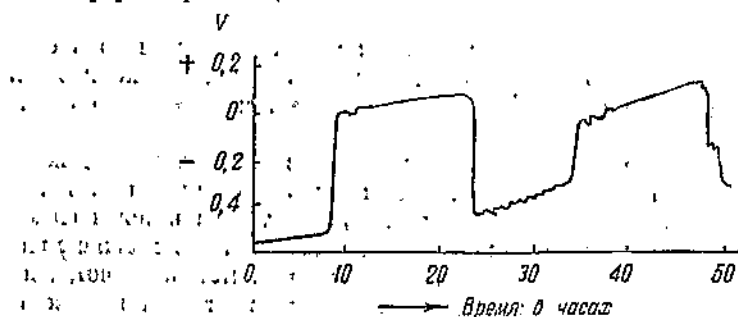
Очень часто необратимые электродные потенциалы изменяются со временем. Иногда изменение потенциала продолжается много часов, иногда же заканчивается сравнительно быстро, через несколько минут или 1—2 часа. На изменение величины потенциала с течением времени могут влиять самые разнообразные причины: вторичные процессы, связанные с образованием защит-



Фиг. 56. Изменение электродного потенциала хрома в растворе 30% NaCl + 0.1% H_2O_2 во времени (Акимов)



Фиг. 57. Изменение электродного потенциала железа в растворе 1N KNO_3 (Гетти и Спунер)



Фиг. 58. Изменение электродного потенциала сплава 18% Cr, 10% Ni, 0.04% C (закален при 1100°) в растворе 1N H_2SO_4 . Поверхность содержала участки окислов (Штраусс)

ной пленки или усилением ранее бывших пленок, процессы разрушения первичных защитных пленок, процессы адсорбции из раствора газов или каких-либо других веществ, достижение равновесия, связанное с насыщением раствора продуктами реакции между металлом и электролитом, поляриза-

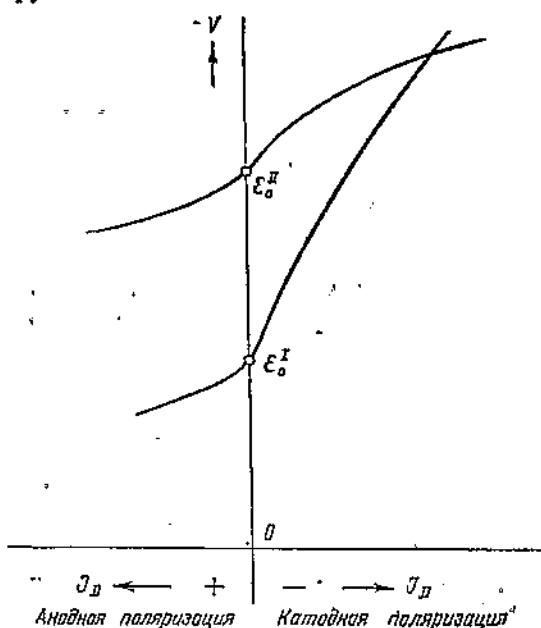
ционные процессы на микроэлектродах сложных электродов и др. Типичная кривая на фиг. 54 представляет изменение потенциала в отрицательную сторону вследствие разрушения защитной пленки; кривая на фиг. 56 изображает повышение потенциала хрома вследствие улучшения защитной пленки за счет находящегося в растворе кислорода воздуха (несмотря на присутствие хлор-иона). Иногда кривые изменения потенциала во времени имеют сложный характер, как, например, кривая, изображенная на фиг. 57. Обычно трудно найти объяснение для такого хода кривой без специального исследования. Если условия таковы, что металл находится на границе между активным и пассивным состоянием, часто наблюдаются периодические изменения потенциала во времени, связанные с самопроизвольным периодическим пассивированием и активированием образца. Условия изменяют не только величину размаха колебаний потенциала, но и период колебаний. На фиг. 58 приведен пример подобного рода кривой.

§ 5. Потенциалы работающего анода и катода

Потенциал электрода, через который проходит ток, вообще отличается от потенциала электрода, не нагруженного током. Это и составляет так называемое явление поляризации электродов. При катодной поляризации электрод становится более отрицательным, при анодной — более положительным.

На фиг. 59 изображены катодные и анодные поляризационные кривые, представляющие изменение потенциалов двух электродов I и II при катодной и анодной поляризации в зависимости от плотности тока I_D . Нулевой точке на оси абсцисс отвечает потенциал электрода, не нагруженного током. Это начальный потенциал электрода, который, в зависимости от условий, может быть обратимым или необратимым. Вправо от нулевой точки отложены значения потенциала при катодной поляризации, т. е. когда электрод в гальванической паре играет роль катода или когда электрод присоединен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Влево от нулевой точки даны значения потенциала при анодной поляризации. В этом случае электрод играет роль анода пары или же присоединен к положительному полюсу источника тока. Характер поляризационной кривой зависит как от природы самого металла и состояния его поверхности, так и от внешних условий. Весьма большую роль играют также защитные пленки на поверхности электрода.

Чем круче поднимается катодная кривая или опускается анодная кривая, тем сильнее (легче) поляризуется электрод. Условимся под удельной поляризацией или поляризуемостью понимать изменение потенциала электрода на единицу плотности нагружающего электрод тока $\left(\frac{\Delta V}{A/cm^2}\right)$. Следует отметить



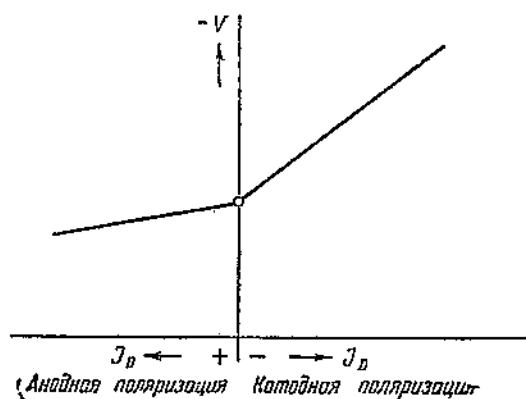
Фиг. 59. Схематическое изображение поляризационных кривых для электродов I и II (Акимов)

что поляризуемость не стоит ни в какой связи с начальным электродным потенциалом. Чтобы подчеркнуть это, на фиг. 59 кривые изображены так, что катодная кривая электрода I, имеющего более положительный начальный потенциал, нежели электрод II, пересекает кривую для электрода II. Иными словами, удельная поляризация для электрода I больше, чем для электрода II. Поляризационные кривые могут иметь весьма сложную форму, указывающую, что удельная поляризация меняется по мере все большего и большего нагружения током. В отсутствии пленок на поверхности электрода в сравнительно простых электролитах и вообще в отсутствии всяких осложняющих обстоятельств и катодная и анодная кривая часто отвечают уравнению логарифмики (в области, не слишком близкой к нулевой ординате):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \pm B \lg I_D, \quad (19)$$

где ε — потенциал электродов, несущих ток данной плотности, ε_0 — начальный электродный потенциал, B — коэффициент, I_D — плотность тока.

Если отвлечься от деталей и обратить внимание только на интенсивность и направление изменения потенциала электрода в зависимости от плотности тока, то можно сильно упростить поляризационную диаграмму и замкнуть катодную и анодную кривые поля-



Фиг. 60. Упрощенная схема для поляризационных кривых (Акимов)

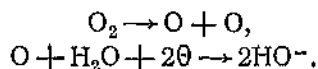
ризационной диаграммы прямыми. Подобного рода диаграмма изображена на фиг. 60. Уравнение поляризационной кривой будет:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \pm B I_D. \quad (20)$$

Коэффициент B будет в этом случае равен удельной поляризации.

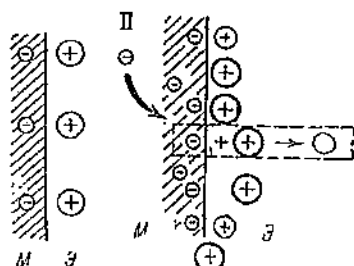
Как же объяснить явление поляризации электродов при прохождении тока?

Рассмотрим сначала катодную поляризацию. В этом случае на катоде происходит разряд положительно заряженных ионов притекающими к катоду избыточными электронами, например $H^+ + e \rightarrow H$, или образование отрицательно заряженных ионов из нейтральных молекул за счет избыточных электронов, например



Характерной чертой катодного процесса является переход из материала катода избыточных электронов на частицы раствора (процесс восстановления — приобретения электронов). Однако все эти процессы идут во времени, и чтобы они шли с значительной скоростью, требуется некоторая энергия, подобная энергии активации химических реакций. Таким образом, притекающие к катоду избыточные электроны могут не успевать восстанавливать катионы или молекулы в растворе, вследствие чего плотность электронов в двойном слое повысится и отрицательный потенциал электрода возрастет. Это равносильно появлению некоторой добавочной энергии активации, вследствие чего электроны более легко переходят на частицы раствора, и скорость процесса разряда их повышается. Схематически процесс катодной поляризации изображен на фиг. 61.

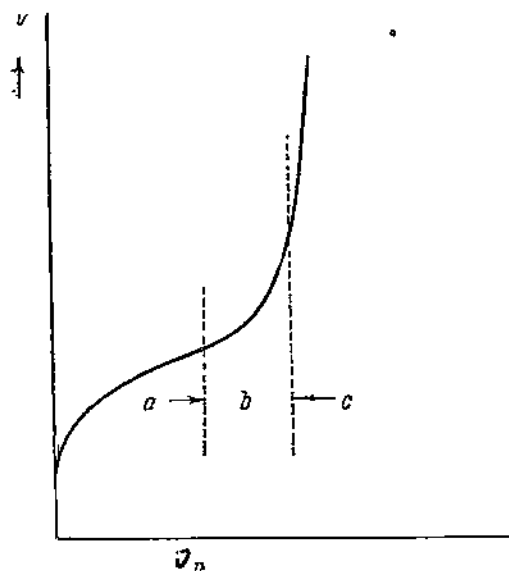
Другой причиной катодной поляризации может быть недостаточно быстрый приток частиц (ионов или молекул) раствора, принимающих электрон. Предположим, что концентрация таких частиц в растворе невелика и диффузия не в состоянии быстро восстанавливать в слое раствора у катода начальное значение концентрации. Тогда уже очень быстро в прилегающем к катоду слое окажется недостаток частиц и не все притекающие к катоду электроны смогут переходить на частицы раствора. В результате концентрация электронов в двойном слое опять повысится. Конечно, соответственно увеличится и концентрация положительных частиц в положительной обкладке двойного слоя. Таким образом, отрицательный скачок на электроде увеличится, т. е. потенциал электрода станет более отрицательным, иными словами, электрод поляризуется до некоторого значения. Этот вид поляризации носит название **концентрационной поляризации**.



Фиг. 61. Схема катодной поляризации (Акимов)

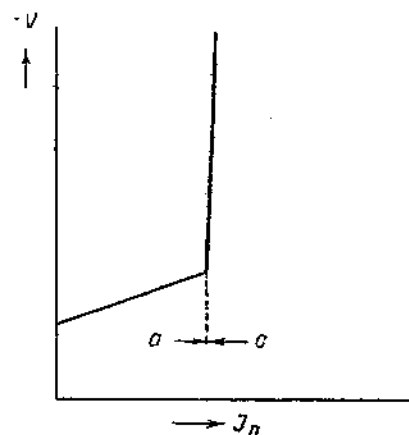
I — до поляризации. Плотность электронов у поверхности σ_0 , скачок потенциала φ_0 , скорость разряда катионов $v = 0$
II — поляризованный электрод. Плотность электронов у поверхности $\sigma > \sigma_0$, скачок потенциала $\varphi_1 < \varphi_0$, скорость разряда катионов $v_1 > 0$

На фиг. 62 изображена поляризационная диаграмма для случая, когда сначала поляризация связана с замедленностью самого процесса разряда на катоде (участок *a*), а затем (при более высоких плотностях тока, когда процесс идет значительно быстрее), с недостатком частиц, на которые переходят электроны у поверхности электрода (участок *c*); участок *b* переходный, когда



Фиг. 62. Кривая катодной поляризации

a — участок, определяемый замедленностью разряда, *b* — переходный участок, *c* — участок концентрационной поляризации (по Таммшеву)



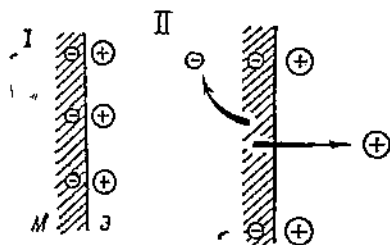
Фиг. 63. Упрощенная кривая катодной поляризации (Акимов)

оба указанных фактора играют роль. Упрощенно диаграмму можно выразить в виде двух пересекающихся прямых, как показано на фиг. 63.

Анодная поляризация тоже связана с замедленностью процесса, происходящего на аноде, т. е. перехода ионов металла в раствор. Вследствие этого плотность электронов на поверхности электрода уменьшится, а следовательно, понижается отрицательный скачок потенциала, т. е. потенциал

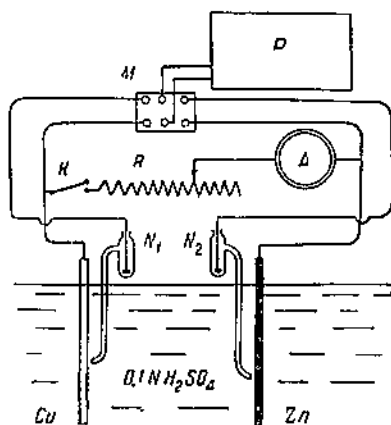
становится положительнее. На фиг. 64 изображен схематически процесс анодной поляризации.

У анода концентрационная поляризация также может играть большую роль. Если процесс диффузии собственных ионов металла, перешедших в раствор, весьма замедлен по сравнению со скоростью самого процесса перехода ионов в раствор, то у поверхности металла будет существовать значительно более высокая концентрация собственных ионов,



Фиг. 64. Схема анодной поляризации (Акимов)

I — до поляризации. Плотность электронов у поверхности c_0 , сдвиг потенциала — φ_0 , скорость перехода иона в металл в раствор $v = 0$. *II* — после поляризации. $c_1 < c_0$; $\varphi_1 > \varphi_0$; $v_1 > 0$.



Фиг. 65. Установка для измерения силы тока и потенциалов электрохимической пары (Акимов)

N_1, N_2 — нормальные полужелателы, R — реостат, A — амперметр, K — выключатель, M — переключатель, P — потенциометр

нежели во всей массе раствора. Соответственно и потенциал сдвинется к более положительным значениям.

Рассмотрим теперь в качестве примера пару $\text{Cu}—\text{Zn}$ в растворе $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (фиг. 65). Эту пару мы можем замкнуть или разомкнуть при помощи ключа K , а также изменять внешнее сопротивление с помощью реостата R .

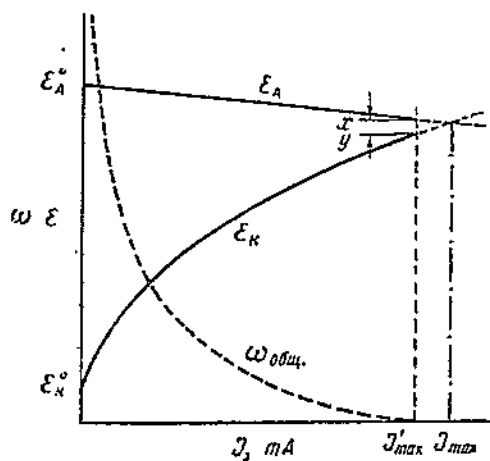
Значение электродных потенциалов электродов рассматриваемой нами пары (фиг. 65) можно измерить с помощью потенциометра P и переключателя M . В начале опыта пара разомкнута (открыт ключ K), и мы измеряем и а ч а л ь н ы е электродные потенциалы меди и цинка в растворе серной кислоты по отношению к стандартному электроду. Сила тока для разомкнутой пары, понятно, равна нулю. Оказывается, что электродные потенциалы¹ равны соответственно $\varepsilon_{\text{Cu}} + 0,25 \text{ V}$ и $\varepsilon_{\text{Zn}} - 0,95 \text{ V}$. Следовательно, начальная разность потенциалов, или ЭДС, пары равна $1,2 \text{ V}$. Замкнем теперь нашу пару, но при этом оставим в цепи включенным большое сопротивление порядка $10\,000 \Omega$. Если гальванометр обладает достаточной чувствительностью, то мы обнаружим в цепи слабый ток, около $0,1 \text{ mA}$. Измерение электродных потенциалов работающей пары покажет, что при этом очень немного изменился и потенциал анода и потенциал катода, так что разность потенциалов слабо уменьшилась. Будем теперь постепенно выводить реостат и уменьшать сопротивление во внешней цепи и при этом измерять как силу тока, так и электродные потенциалы работающих анода (цинка) и катода (меди). Результаты наших измерений мы можем выразить в виде схематической диаграммы, где по оси абсцисс отложена сила тока пары, а по оси ординат — соответствующие значения потенциалов анода и катода (фиг. 66). На этой же

¹ Все значения потенциалов, приводимые в книге, за исключением специально оговоренных, даны по водородной шкале, т. е. по отношению к стандартному водородному электроду, даже если измерения проводились по отношению к какому-либо другому электроду.

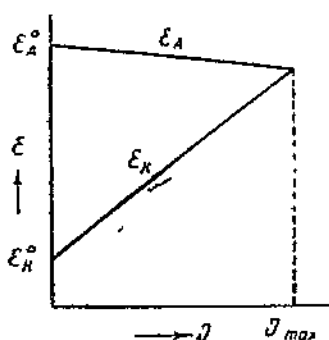
диаграмме пунктиром показано сопротивление нашей системы $\omega_{\text{общ.}}$, опять-таки соответствующее силам тока, отложенным по оси абсцисс. При взгляде на эту диаграмму мы прежде всего отмечаем изменение потенциалов катода и анода с появлением (после замыкания) тока и увеличение его по мере того, как мы уменьшаем сопротивление нашей системы. При этом анод становится положительнее (кривая ϵ_A идет вниз), а катод — отрицательнее (кривая ϵ_K идет вверх), т. е. потенциалы анода и катода приближаются друг к другу; иными словами, разность потенциалов уменьшается с увеличением силы тока в нашей паре.

Изменение электродных потенциалов и разности потенциалов связано, очевидно, с поляризацией электродов, как только в паре появляется ток.

Поляризация тем больше, чем выше сила тока, причем, поляризация катода в данном примере сильнее поляризации анода. Может пока-



Фиг. 66. Изменение ϵ_A , ϵ_K и ω электрохимической пары с увеличением силы тока в паре (Акимов)



Фиг. 67. Схематическая диаграмма Эванса

заться странным, что разность потенциалов падает в то время, как сила тока повышается. Однако мы не должны забывать, что сила тока увеличивается в паре вследствие произвольного уменьшения сопротивления, причем уменьшение сопротивления обгоняет понижение разности потенциалов; только при этом условии, конечно, сила тока в паре может расти. Можно схематизировать диаграмму еще дальше, отказавшись при построении ее от деталей изменения электродных потенциалов с увеличением силы тока и представляя кривые изменения потенциалов в виде прямых (фиг. 67). Рассмотренная диаграмма называется по имени предложившего ее ученого поляризационной диаграммой Эванса [11,12].

Нетрудно видеть, что диаграмма Эванса представляет в сущности совмещение двух поляризационных кривых, характеризующих коррозионную пару: кривую анодной поляризации анодных участков и кривую катодной поляризации катодных участков. Это совмещение возможно на одной диаграмме только в том случае, если на оси абсцисс откладывается значение силы тока коррозионной пары, а не плотности тока, так как при любом соотношении площадей катода и анода сила тока на аноде равна силе тока на катоде и, следовательно, масштаб оси абсцисс будет пригоден для изображения как анодной, так и катодной кривой. Лишь для случая, когда площадь анода равна площади катода, на оси абсцисс может быть отложена либо сила тока, либо плотность тока. Понятно, что если известна площадь

каждого электрода и кривые анодной и катодной поляризации, то из этих данных можно построить диаграмму Эванса. Однако чаще диаграмма Эванса строится на основании прямых экспериментальных определений.

Если полностью вывести реостат R и если измерительный прибор A обладает очень малым сопротивлением (фиг. 65), то внешнее сопротивление может стать очень малым. Все же мы не в состоянии довести до ничтожно малой величины внутреннее сопротивление пары, так как для нормальной работы пары приходится оставлять какой-то промежуток между электродами, заполненный электролитом, который и будет определять некоторое значение внутреннего сопротивления. Таким образом, в нашем опыте мы ни при каких обстоятельствах не сможем довести до нуля общее сопротивление системы; следовательно, и в конце опыта останется некоторая небольшая разность потенциалов ($x - y$), соответствующая реально возможному максимальному току $I_{\max}$ (фиг. 66).

Однако теоретически мы можем продолжать кривые анодной и катодной поляризации до пересечения $I_{\max}$. Очевидно, в этой точке потенциал катода станет равным потенциалу анода $\epsilon_K = \epsilon_A$, и разность потенциалов будет равна нулю. Вместе с тем, эта точка отвечает теоретически максимальному току пары. Это может быть, конечно, только при одном условии, что в точке пересечения сопротивление всей системы равно нулю, т. е. $\omega_{\text{внешн.}} + \omega_{\text{внутр.}} = \omega_{\text{общ.}} = 0$. Искусственным приемом, применяя поляризацию от постороннего источника тока, можно экспериментально определить эту точку пересечения. В реальных практических условиях мы можем лишь более или менее близко подходить к точке пересечения на поляризационной диаграмме, но никогда ее не достигаем.

Разобранную поляризационную диаграмму Эванса с полным правом можно назвать основной коррозионной диаграммой. Если потенциалы на диаграмме относятся к электродам микроэлемента данной корродирующей поверхности, то максимальный ток $I_{\max}$ будет представлять максимально возможный в данных условиях ток микроэлемента; последний же по закону Фарадея пропорционален материальному расходу анода, т. е. скорости коррозии. Если можно не считаться с омическим сопротивлением системы вследствие его малой величины (например, высокая электропроводность раствора), то сила тока будет определяться только поляризацией и при этом будет иметь максимально возможную величину. Сила тока коррозионного элемента, обладающего омическим сопротивлением заметной величины, будет всегда меньше максимального значения $I_{\max}$. Закон Ома будет всегда выполняться. Чем больше сопротивление, тем больше разность потенциалов и меньше сила тока. Чем ближе к точке пересечения поляризационных кривых, тем меньше разность потенциалов (но тем меньше и омическое сопротивление). Очень близко у точки пересечения без большой ошибки можно считать, что вся поверхность имеет один и тот же потенциал, и тогда процесс коррозии идет на изопотенциальной поверхности. Однако не следует забывать, что этот случай принципиально отличен от того, когда на всей поверхности раздела металл/электролит существуют одинаковые начальные потенциалы. Одинаковые значения потенциалов на всей поверхности в описанном выше случае получаются лишь за счет поляризации. Приблизительная изопотенциальность здесь связана с весьма малым омическим сопротивлением микроэлементов. Нет нужды указывать, что и для макросистем остаются те же самые соотношения.

Отметим несколько существенных черт поляризационной диаграммы Эванса.

Максимальный ток может в основном определяться либо катодной, либо анодной кривой. Если катодная кривая идет гораздо более круто, чем анодная кривая, то она и определяет в основном величину $I_{\max}$, и обратно.

Рассмотрим приближенную диаграмму, в которой поляризация изображается прямыми (фиг. 67). Тогда уравнение для катодной прямой будет:

$$\varepsilon_K = \varepsilon_K^0 - P_K I,$$

где P_K — катодная поляризация;
и для анодной прямой аналогично

$$\varepsilon_A = \varepsilon_A^0 + P_A I,$$

где P_A — анодная поляризация.

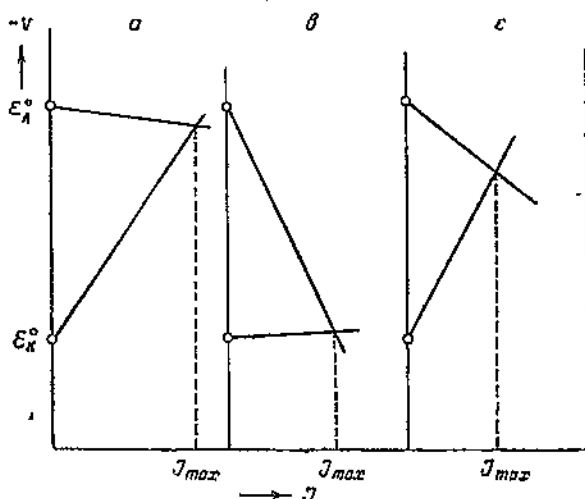
В точке пересечения, отвечающей $I_{\max}$, очевидно, $\varepsilon_K = \varepsilon_A$, т. е.

$$\varepsilon_K^0 - P_K I_{\max} = \varepsilon_A^0 + P_A I_{\max},$$

откуда

$$I_{\max} = \frac{\varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0}{P_K + P_A}. \quad (21)$$

Из этого уравнения следует, что если $P_K \gg P_A$, то $I_{\max}$ будет определяться в основном величиной P_K , т. е. катодной поляризацией, и обратно,



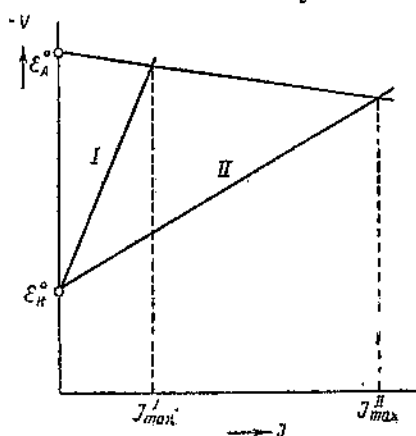
Фиг. 68. Схематическое изображение трех основных видов поляризационных диаграмм (по Эвансу)

a — катодный контроль, *b* — анодный контроль, *c* — смешанный контроль

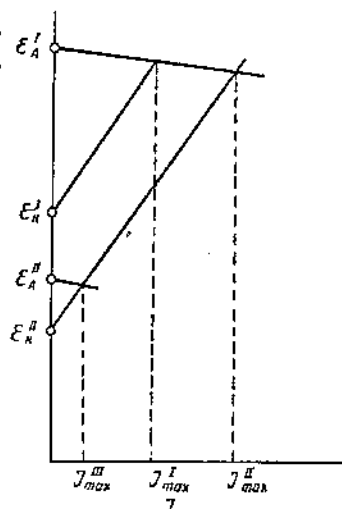
если $P_A \gg P_K$, то $I_{\max}$ будет определяться преимущественно анодной поляризацией. Конечно возможен и такой случай, когда и P_K и P_A соизмеримы, и обе эти величины определяют силу максимального тока. Соответственно на фиг. 68 изображены три основных вида поляризационных диаграмм: сила коррозионного тока определяется катодным контролем *a*, анодным контролем *b* и смешанным контролем *c*. На фиг. 69 показано, что при прочих равных условиях чем меньше удельная поляризация, тем большей величины достигает максимальный коррозионный ток.

Значение начальных электродных потенциалов для величины максимальной силы тока выясняется из фиг. 70. Чем больше начальная разность потенциалов, тем, при прочих равных условиях, выше сила максимального тока. Если начальные электродные потенциалы анода и катода близки друг к другу, то только при очень малых сопротивлениях коррозионных

элементов могут возникнуть заметные токи. При совершенно одинаковом значении начальных электродных потенциалов на всей поверхности, т. е. при полной ее начальной изопотенциальности, никаких гальванических пар, а следовательно, и никакого тока возникнуть не может.

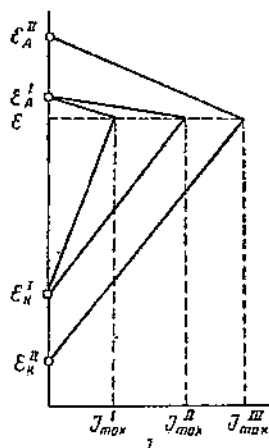


Фиг. 69. Диаграмма, показывающая, что меньшей поляризации ($P_{II} < P_I$) соответствует больший максимальный ток (Акимов)

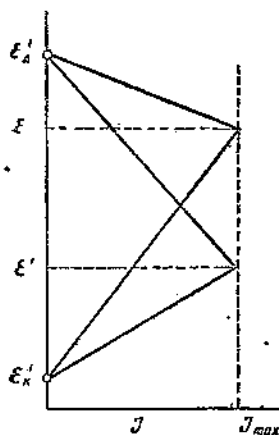


Фиг. 70. Схема, поясняющая, что величина начальной разности потенциалов влияет на силу максимального тока (Акимов)

Отметим еще, что если сила коррозионного тока определяется главным образом поляризацией, т. е. омическое сопротивление мало и соответствующая этой силе тока точка находится вблизи точки пересечения поляризационных кривых на поляризационной диаграмме, то один и тот же потен-



Фиг. 71. Диаграмма, показывающая, что одному и тому же значению ϵ соответствуют разные значения $I_{\max}$ (Акимов)



Фиг. 72. Диаграмма, показывающая, что одному значению $I_{\max}$ отвечают разные значения ϵ (Акимов)

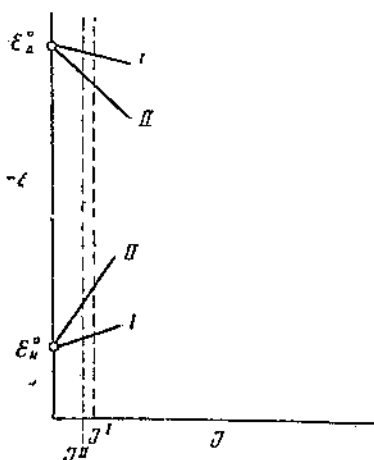
циал может соответствовать разным значениям максимального тока (фиг. 71). И обратно, одно и то же значение силы максимального тока может отвечать различным значениям электродного потенциала (фиг. 72). Если значение силы тока коррозионного элемента находится далеко от зна-

чения максимального тока, то это значит, что омическое сопротивление, например, вследствие малой электропроводности раствора, играет большую роль. Тогда может оказаться, что характер поляризационных кривых почти не влияет на силу тока (фиг. 73). В этом случае можно сказать, что коррозионный процесс определяется омическим сопротивлением или что коррозионный процесс имеет омический контроль.

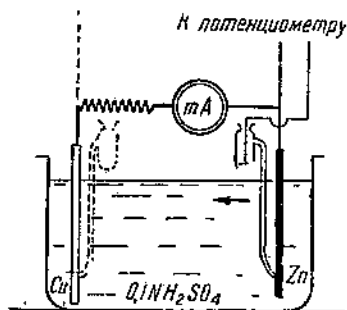
§ 6. Изменение потенциала в цепи между работающими электродами

Рассмотрим теперь изменение потенциала во внешней и внутренней частях нашей цепи [16]. Возвратимся опять к нашей паре $Zn - Cu$ в растворе $0.1N H_2SO_4$, замкнутой на какое-то не очень большое внешнее сопротивление того же порядка, что и внутреннее сопротивление (фиг. 74). В начале опыта носик каломельного электрода находится у самой поверхности анода; дальше мы начнем отодвигать его по направлению к катоду, и при этом через определенные расстояния (например, 1 см) будем измерять значение потенциала. Внешний контакт оставим пока неподвижным — непосредственно у анода (цинк), как изображено на фиг. 74.

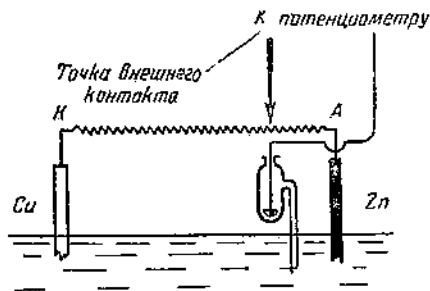
Результаты измерения показывают, что по мере отодвигания носика стандартного электрода от цинка потенциал становится все более положитель-



Фиг. 73. Схема, поясняющая, что при большом омическом сопротивлении (I' далеко от I_{max}) ход поляризационных кривых не влияет заметно на величину коррозионного тока I' (Акимов)



Фиг. 74. Установка для измерения падения потенциала в электролите (Акимов и Томашев)



Фиг. 75. Схема измерения потенциала при передвижении контакта во внешней цепи (Акимов и Томашев)

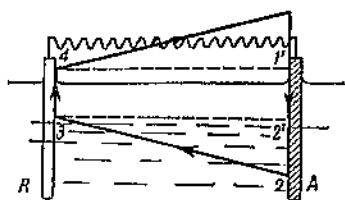
ным. Очевидно, наиболее положительное значение потенциала будет замерено, когда носик стандартного электрода будет почти касаться медного электрода. Если теперь перенести точку внешнего контакта от цинка к меди (пунктир на фиг. 74), то измерения дадут еще более положительные значения.

Эти результаты показывают, между прочим, что при измерении потенциалов электродов работающей пары очень важно, чтобы носик стандартного электрода находился возможно ближе к измеряемой поверхности и точка внешнего контакта тоже была возможно ближе к измеряемому электроду.

Чем же объясняется изменение потенциала при передвижении носика нашего стандартного электрода от одного электрода к другому. Прежде чем

ответить на этот вопрос, опишем еще один опыт с той же самой парой $\text{Cu}—\text{Zn}$ в растворе серной кислоты. Теперь мы станем передвигать точку внешнего контакта от пункта A (анод) до пункта K (катод) при постоянном положении носика стандартного электрода у одного из наших электродов, например цинка (фиг. 75). Оказывается, что и в этом случае потенциал меняется, причем передвижение контакта от Zn к Cu приводит к тому, что потенциал становится положительнее, и наоборот.

Отметим еще один важный экспериментальный результат. Если мы сильно увеличим внешнее сопротивление (проводника между анодом и катодом), так что оно станет во много раз больше внутреннего сопротивления, то на потенциал



Фиг. 76. Схема падения потенциала в электрохимической паре (по Акимову и Томашеву)

будет сильно влиять передвижение внешнего контакта и мало — передвижение внутреннего контакта (носик стандартного электрода). При очень большом увеличении внешнего сопротивления потенциал при передвижении внутреннего контакта практически совсем не меняется. Наоборот, если мы сильно уменьшим внешнее сопротивление, то на величине потенциала будет мало сказываться передвижение внешнего контакта и сильно — передвижение внутреннего. При очень малом внешнем сопротивлении (короткое замыкание) передвижение внешнего контакта прак-

тически совсем не влияет на значение измеряемого потенциала.

Для объяснения наблюдаемых изменений потенциала при передвижении внешнего и внутреннего контакта необходимо разобрать изменение потенциала на всех участках цепи. Если пара работает, т. е. имеет место движение электронов в проводнике и ионов в электролите, то можно считать, что в проводнике и в электролите между электродами существует электрическое поле. Тогда интересующие нас изменения электрического потенциала представляют в сущности изменения потенциала электрического поля.

На аноде мы имеем скачок потенциала $1—2$ (фиг. 76), в электролите идет плавное изменение — подъем потенциала по направлению к катоду (в данном случае по прямой $2—3$, но не обязательно всегда по прямой). На катоде снова имеем скачок потенциала $3—4$ (обратного знака по сравнению с анодом) и, наконец, опять плавное изменение потенциала (подъем) по прямой $4—1$ во внешней части цепи. Из диаграммы на фиг. 76 следует, что, если мы проведем из точек 4 и 3 нормали к отрезку $1—2$, то на этом отрезке мы отсечем два участка: верхний $1—1'$, соответствующий по величине падению потенциала во внешнем проводнике, и нижний $2—2'$, соответствующий падению потенциала в электролите.

Действующая в нашей паре разность потенциалов равна сумме падения потенциала во внешней и внутренней частях цепи, т. е.

$$V_A = \varepsilon_A - \varepsilon_K = (1 - 2) - (3 - 4) = (1 - 1') + (2 - 2').$$

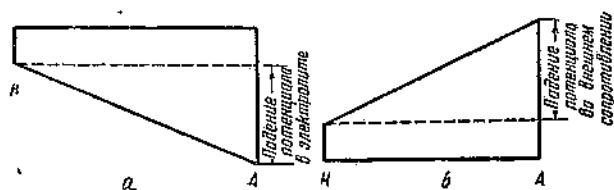
Следует заметить, что мы написали здесь $\varepsilon_A - \varepsilon_K$, а не наоборот, так как для простоты не приняли во внимание отрицательных знаков наших отрезков.

В дальнейшем на аналогичных диаграммах мы всегда верхней линией будем обозначать изменение потенциала в металлическом проводнике, а нижней линией — изменение потенциала в электролите между электродами.

Предположим теперь, что внешнее сопротивление гораздо больше внутреннего и, следовательно, падение потенциала будет происходить практически целиком во внешнем проводнике. Тогда наша диаграмма примет вид, изображенный на фиг. 77, б. Если, наоборот, внешнее сопротивление очень мало

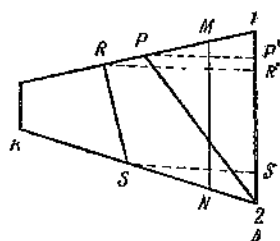
(пара коротко замкнута), то падение потенциала будет приходится практически целиком на внутреннее сопротивление в электролите (фиг. 77, а).

Пусть у нас имеется пара (фиг. 78) с распределением потенциала аналогично уже разобранному выше. Если внешний контакт находится непосред-

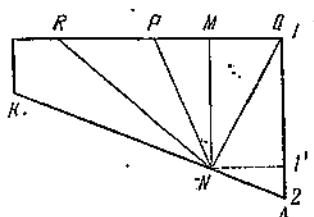


Фиг. 77. Схема падения потенциала с малым внешним сопротивлением (а) и малым внутренним сопротивлением (б) (по Акимову и Томашеву)

ственно у анода и внутренний контакт (носик стандартного электрода) подходит вплотную к аноду, то мы измеряем полный скачок потенциала на аноде; то же самое относится к катоду, если и внешний и внутренний контакты находятся возможно близко к катоду. Если мы переместим внешний и внутренний контакты соответственно в M и N , то мы измерим потенциал, соответствующий отрезку MN . Если внутренний контакт останется, напри-



Фиг. 78. Схема измерения промежуточных потенциалов (по Акимову и Томашеву)



Фиг. 79. Схема измерения промежуточных потенциалов в паре с малым внешним сопротивлением (по Акимову и Томашеву)

мер, у анода, т. е. в точке 2, а внешний переместится в точку P внешнего проводника, то измеряемый потенциал будет равен проекции отрезка $2—P$ на вертикаль, т. е. $2—P'$.

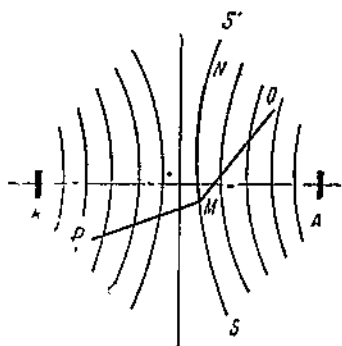
Вообще при любом положении точки внутреннего и внешнего контактов мы будем измерять потенциал, равный проекции отрезка прямой, ограниченной точками контакта, на вертикаль (например, для отрезка $R—S$ соответствующая проекция $R'—S'$).

Если пара короткозамкнута, то перемещение внешнего контакта не будет влиять на величину измеряемого потенциала, как можно видеть на фиг. 79, где в этом случае все отрезки $N—M$, $N—Q$, $N—P$ и т. д. имеют одну и ту же проекцию $I—I'$.

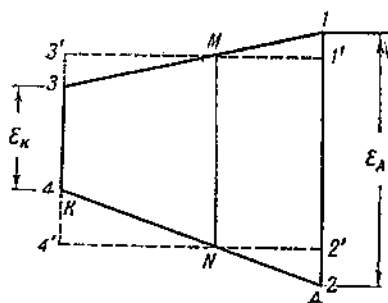
Теперь экспериментальные данные опытов с передвижением контактов в бинарной электродной системе становятся понятными. Нам остается лишь рассмотреть еще, как будет влиять перемещение внутреннего контакта не от одного электрода к другому, а в сторону, т. е. под некоторым углом к прямой, соединяющей эти электроды. Предположим, что мы имеем два небольших электрода, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Тогда проекцию этих двух электродов на горизонтальную плоскость

и с соответствующее электрическое поле в электролите можно изобразить так, как показано на фиг. 80. Здесь поле представлено с помощью эквипотенциальных линий (линий одинакового потенциала). От анода к катоду потенциал будет изменяться в общем случае по некоторой плавной кривой. Если же двигаться по изопотенциальной линии, то потенциал будет оставаться постоянным. Так, например, движение внутреннего контакта по MN (вдоль линии потенциала) не изменит потенциала (соответствующего эквипотенциальной поверхности S, S'), тогда как передвижение контакта в направлении $M-O$ или $M-P$, связанное с пересечением эквипотенциальных линий, будет изменять значение измеряемого потенциала.

В заключение отметим еще, что каждый промежуточный потенциал мы можем рассматривать либо как потенциал катода, уменьшенный (помнить о знаках!) на сумму падения потенциала до внешнего контакта и падения по-



Фиг. 80. Схема изменения потенциала при передвижении поперек и вдоль эквипотенциальных поверхностей (по Акимову и Томашеву)



Фиг. 81. Схема, поясняющая расчет промежуточного потенциала (по Акимову и Томашеву)

тениала до точки внутреннего контакта, или как потенциал анода, увеличенный на соответствующую величину. Это понятно из построения на фиг. 81. Здесь

$$MN = \varepsilon_A - (1 - 1') - (2 - 2') = \varepsilon_K + (3 - 3') + (4 - 4'),$$

где $1 - 1'$ и $3 - 3'$ соответствующие изменения потенциала во внешней части цепи, а $2 - 2'$ и $4 - 4'$ — соответствующие изменения в электролите. Условимся в дальнейшем называть часть цепи от анода до точек внешнего и внутреннего контактов анодной частью цепи (например $1 - 2 - N - M$ на фиг. 81) и часть цепи от катода до точек контактов — катодной частью цепи ($3 - 4 - N - M$).

Если известна сила тока в нашей паре (i), то можно аналитически выразить величину промежуточного потенциала для пары с неполяризующимися электродами, потенциалы которых соответственно равны ε_A и ε_K . Это относится, например, к тому случаю, когда омические сопротивления достаточно велики и можно пренебречь поляризацией электродов.

Припомним, что падение потенциала на данном участке цепи равно произведению силы тока на сопротивление этого участка:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{MN} &= \varepsilon_A + i(R_{A_{\text{внеш.}}} + R_{A_{\text{внутр.}}}) = \varepsilon_K - i(R_{K_{\text{внеш.}}} + R_{K_{\text{внутр.}}}) \\ \varepsilon_{MN} &= \varepsilon_A + iR_A = \varepsilon_K - iR_K \end{aligned} \quad (22)$$

где $R_{A_{\text{внеш.}}}$ — внешнее сопротивление в анодной части цепи, $R_{A_{\text{внутр.}}}$ — внутреннее сопротивление в анодной части цепи, R_A — сумма сопротивлений в анод-

ной части цепи; для катодной части — аналогичные обозначения ($-R_K^{\text{внеш.}}$, $R_K^{\text{внутр.}}$ и R_K).

Сила тока i должна быть равна действующей разности потенциалов, деленной на общее сопротивление цепи ($\Sigma R = R_A + R_K$).

$$i = \frac{\varepsilon_K - \varepsilon_A}{\Sigma R} = \frac{\varepsilon_K - \varepsilon_A}{R_A + R_K}. \quad (23)$$

Подставляя это выражение в вышенаписанное уравнение (22), получим

$$\varepsilon_{MN} = \varepsilon_A + \frac{\varepsilon_K - \varepsilon_A}{R_A + R_K} \cdot R_A = \varepsilon_K - \frac{\varepsilon_K - \varepsilon_A}{R_A + R_K} \cdot R_K. \quad (24)$$

Перепишем это выражение в следующем виде:

$$\varepsilon_{MN} = \varepsilon_A + (\varepsilon_K - \varepsilon_A) \cdot \frac{R_A}{R_A + R_K}; \quad (25)$$

$$\varepsilon_{MN} = \varepsilon_K - (\varepsilon_K - \varepsilon_A) \cdot \frac{R_K}{R_A + R_K}. \quad (26)$$

Эти выражения (25 и 26) легко преобразовать дальше, и мы получим

$$\varepsilon_{MN} = \varepsilon_A + (\varepsilon_K - \varepsilon_A) \cdot \frac{1}{1 + \frac{R_K}{R_A}}; \quad \varepsilon_{MN} = \varepsilon_K - (\varepsilon_K - \varepsilon_A) \cdot \frac{1}{1 + \frac{R_A}{R_K}}. \quad (27)$$

Из этих выражений легко видно, что величина промежуточного потенциала MN зависит не от абсолютной величины R_A и R_K , а от их отношения. Чем больше R_K , т. е. сопротивление в катодной части цепи, по сравнению с R_A , т. е. сопротивлением в анодной части цепи, тем больше приближается значение промежуточного потенциала ε_{MN} к потенциалу анода и, наоборот, уменьшение R_K приближает промежуточный потенциал к потенциалу катода.

§ 7. Потенциал сложного электрода

В практике часто приходится иметь дело со сложными электродами. Сюда, прежде всего, относятся сплавы со сложной структурой, например $\alpha + \beta$ латунь, силумин ($Al-Si$), сталь ($Fe-Fe_3C$), чугун ($Fe-Fe_3C-C$) и т. д. Каков же будет электродный потенциал такого сложного электрода?

Чтобы решить этот вопрос, опыту применим уже неоднократно использованный нами метод моделей.

Пусть материал сложного электрода состоит из двух структурных составляющих (основа и включения). Тогда с некоторым упрощением такой электрод можно представить как бинарный электрод (фиг. 82). Необходимо разобрать два параллельных случая: когда омические сопротивления в системе невелики и приходится считаться только с поляризацией, и другой случай, когда омическое сопротивление настолько велико, что можно поляризацией пренебречь совсем. Рассмотрим сначала первый случай и воспользуемся упрощенной поляризационной диаграммой (фиг. 67).

Положим, что уравнение кривой катодной поляризации имеет вид:

$$\varepsilon_K = \varepsilon_K^0 - P_K i,$$

а уравнение для кривой анодной поляризации

$$\varepsilon_A = \varepsilon_A^0 + P_A i.$$

Обозначим также

$$\varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = V^0 \text{ и } P_K + P_A = P.$$

Тогда значение общего потенциала $\varepsilon_{\text{общ.}}$, отвечающего максимальному коррозионному току I_{max} , можно определить из условия $\varepsilon_K = \varepsilon_A$:

$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_K^0 - P_K I_{\text{max}} = \varepsilon_A^0 + P_A I_{\text{max}}, \quad (28)$$

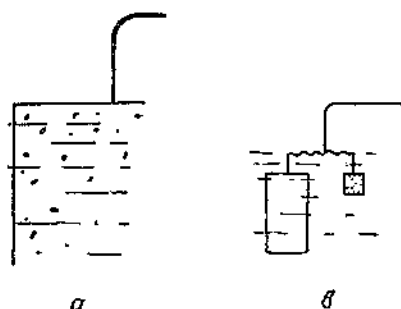
откуда

$$I_{\text{max}} = \frac{\varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0}{P_K + P_A} = \frac{V^0}{P}$$

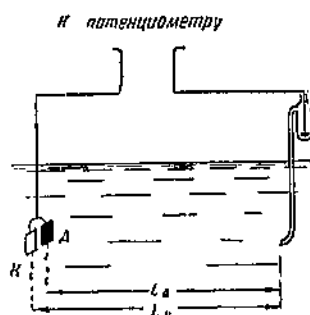
и

$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_K^0 - P_K \frac{V^0}{P} = \varepsilon_A^0 + P_A \frac{V^0}{P}. \quad (29)$$

Из этих простых соотношений следует, что общий потенциал сложного поляризованного электрода $\varepsilon_{\text{общ.}}$ тем отрицательнее, чем отрицательнее значе-



Фиг. 82. Схема, поясняющая рассмотрение сложного электрода как бинарного электрода (Акимов)



Фиг. 83. Измерение электродного потенциала сложного электрода (Акимов)

ние ε_A^0 и чем меньше поляризуемость P_A . Чем более положительно значение ε_K и чем меньше величина P_K , тем более положителен общий потенциал сложного электрода.

Так как значения P_K и P_A непосредственно связаны с величиной площади электродов F_K и F_A ; $P_K = B_1 \cdot F_K$ и $P_A = B_2 \cdot F_A$, где B_1 и B_2 — удельные катодная и анодная поляризуемость, то общий потенциал вообще тем отрицательнее, чем больше площадь анодной составляющей сложного электрода.

Переход к реальной, значительно более сложной, чем линейная, форме поляризационных кривых не меняет существа наших выводов; только связь между величинами будет более сложной.

Рассмотрим теперь другой крайний случай: когда омическое сопротивление системы будет весьма велико и с поляризацией можно не считаться. Такой случай можно мыслить, например, для весьма слабо проводящего электролита, например водопроводной воды. Для данного случая мы сначала рассмотрим модель в виде двух небольших электродов одинаковой площади $F_K = F_A$, замкнутых на некоторое небольшое сопротивление, так что внешнее сопротивление $R_{\text{внеш.}}$ гораздо меньше внутреннего $R_{\text{внутр.}}$ (фиг. 83).

Носик стандартного электрода удален от обоих электродов настолько по сравнению с их размерами, что расстояния от каждого электрода до внутреннего контакта l_A и l_K можно считать при любом его положении в этом участке одинаковыми. Припомним также, что при малом $R_{\text{внеш.}}$ положение точки внешнего контакта не влияет на результаты измерения.

Внутреннее сопротивление, очевидно, определяется площадью электрода и расстоянием его до стандартного электрода. Так как $l_A = l_K$ и по условию $F_A = F_K$, внутреннее сопротивление в анодной и катодной частях цепи будет равно, т. е. $R_A = R_K$.

Согласно уже разобранному нами уравнению (25), можно выразить значение общего измеряемого потенциала $\varepsilon_{\text{общ.}}$.

$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_A + (\varepsilon_K - \varepsilon_A) \cdot \frac{R_A}{2R_A} = \varepsilon_A + \frac{\varepsilon_K - \varepsilon_A}{2} = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_K}{2}. \quad (30)$$

Таким образом, мы измерим потенциал, равный полусумме потенциалов анода и катода действующей пары.

Рассмотренный случай является, однако, самым простым. В практике же приходится часто встречаться с электродами, у которых $F_A \neq F_K$. Прежде чем разобрать этот более сложный случай, укажем, что можно приблизительно считать внутреннее сопротивление обратно пропорциональным корню квадратному из площади электрода, т. е.

$$R \approx \frac{K_1}{\sqrt{F}},$$

где K_1 — коэффициент пропорциональности.

Тогда выражение (25) можно преобразовать при помощи уравнения $\frac{R_K}{R_A} \approx \sqrt{\frac{F_A}{F_K}}$ еще следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_A + (\varepsilon_K - \varepsilon_A) \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{F_A}{F_K}}}. \quad (31)$$

Положим теперь, что мы сильно уменьшим F_A по сравнению с F_K (при l_A попрежнему равно l_K), тогда по уравнению (31) измеряемый общий потенциал приблизится к ε_K ; наоборот, если мы уменьшим площадь катода F_K , то общий потенциал приблизится к ε_A . Если мы сильно приблизим носик стандартного электрода к нашим электродам, т. е. сделаем расстояние l уже соизмеримым с расстоянием между электродами, то, конечно, расположение носика по отношению к электродам будет влиять на величину измеряемого потенциала.

Непосредственные эксперименты подтверждают выведенные нами выражения для общего потенциала ($\varepsilon_{\text{общ.}}$). Общий потенциал пары $\text{Cu} - \text{Zn}$ измерялся в различных растворах таким образом, что носик стандартного электрода (каломельного) был равно удален от анода и катода. Площади медного и цинкового электродов тоже были одинаковыми. Результаты измерений сведены в табл. 9.

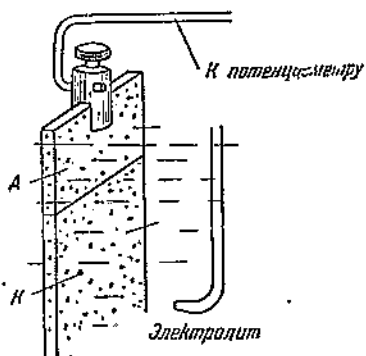
Таблица 9

Измерение общего потенциала системы $\text{Cu} - \text{Zn}$ в разных растворах
Значения потенциалов по отношению к $1N$ каломельному электроду

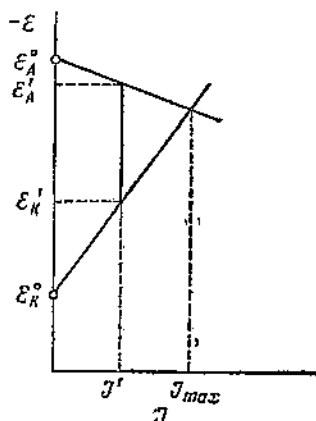
Раствор	Общий потенциал (эксперимент) V	Потенциал работающ. катода V	Потенциал работающ. анода V	Общий потенциал (расчет.) V	Электродный потенциал Cu V	Электродный потенциал Zn V
$3\% \text{NaCl} + 0.5\% \text{H}_2\text{O}_2 \dots$	-0.883	-0.831	-0.940	-0.885	-0.090	-0.998
$1N \text{HCl} \dots$	-0.955	-0.864	-1.048	-0.956	-0.248	-1.049

Так как площадь электродов одинакова и расстояние $l_A = l_K$, то общий потенциал должен быть равен среднему арифметическому из потенциалов работающих катода и анода. Рассчитанные данные (5-я графа) хорошо сходятся с экспериментальными (2-я графа). В двух последних графах приведены электродные потенциалы Cu и Zn в тех же растворах. Очевидно было бы ошибочно пользоваться этими величинами, а не потенциалами работающих анода и катода.

Пусть теперь мы измеряем электродный потенциал сплава со сложной структурой. Размеры включений невелики и в не очень малом масштабе



Фиг. 84. Измерение общего потенциала сложного электрода (Акимов)



Фиг. 85. Схема к расчету сложного случая (Акимов)

можно считать их равномерно распределенными в основе (фиг. 84). Так как включения малы (гораздо меньше отверстия носика стандартного электрода) и распределены равномерно, то даже расположение внутреннего контакта вблизи поверхности исследуемого электрода не будет влиять на результаты измерения.

Если бы включения были очень крупными, а отверстие носика стандартного электрода мало (порядка размеров включения), то вблизи поверхности сложного электрода положение носика играло бы заметную роль и влияло на результаты измерения.

Рассмотрим теперь наиболее сложный случай, когда и поляризация и омические сопротивления играют роль. Обратимся опять к приближенной линейной диаграмме (фиг. 85). Пусть омическое сопротивление в системе ω . Уравнения поляризационных кривых будут

$$E_K = E_K^0 - P_K I \text{ и } E_A = E_A^0 + P_A I.$$

Попрежнему

$$E_K^0 - E_A^0 = V^0 \text{ и } P_K + P_A = P.$$

Значение максимального тока будет равно, как мы уже вывели раньше (стр. 82),

$$I_{\max} = \frac{E_K^0 - E_A^0}{P_K + P_A} = \frac{V^0}{P}.$$

Значение силы тока I , отвечающей сопротивлению системы ω , будет равно:

$$I = \frac{E_K' - E_A'}{\omega}.$$

Значения потенциалов ε'_K и ε'_A будут соответственно:

$$\varepsilon'_K = \varepsilon_K^0 - P_K I'; \quad (32)$$

$$\varepsilon'_A = \varepsilon_A^0 + P_A I'. \quad (33)$$

Из диаграммы на фиг. 85 следует, что

$$\varepsilon'_K - \varepsilon'_A = V^0 - P_K I' - P_A I',$$

откуда

$$I' = \frac{V^0}{P_K + P_A + \omega} = \frac{V^0}{P + \omega}. \quad (34)$$

Значения электродных потенциалов, отвечающих сопротивлению системы ω , будут:

$$\varepsilon'_K = \varepsilon_K^0 - P_K \frac{V^0}{P + \omega}, \quad (35)$$

$$\varepsilon'_A = \varepsilon_A^0 + P_A \frac{V^0}{P + \omega}. \quad (36)$$

Значение измеряемого потенциала $\varepsilon_{\text{общ.}}$ будет зависеть от места контактов во внешней и внутренней частях системы, иными словами, от соотношения $\omega_A : \omega_K$.

Вспомним, что $\omega_A + \omega_K = \omega$

и

$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_A - (\varepsilon_A - \varepsilon_K) \frac{\omega_A}{\omega}.$$

Тогда

$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_A^0 + P_A \frac{V^0}{P + \omega} - \left\{ \varepsilon_A^0 + P_A \frac{V^0}{P + \omega} - \varepsilon_K^0 - P_K \frac{V^0}{P + \omega} \right\} \frac{\omega_A}{\omega}. \quad (37)$$

После обычных алгебраических преобразований получим

$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_A^0 + V^0 \left(\frac{P_A + \omega_A}{P + \omega} \right) \quad (38)$$

или

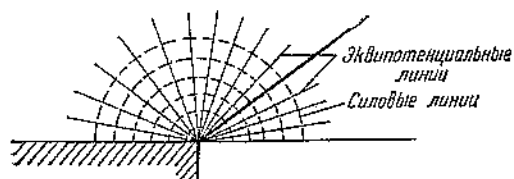
$$\varepsilon_{\text{общ.}} = \varepsilon_K^0 - V^0 \left(\frac{P_A + \omega_K}{P + \omega} \right). \quad (39)$$

Усложнения, вносимые реальной формой поляризационных кривых в уравнения, будут выражаться только более сложным видом зависимости между величинами.

Таким образом, измеряемый электродный потенциал бинарной системы в данном случае будет зависеть от значений начальных потенциалов ε_K^0 и ε_A^0 ; от поляризационных характеристик P_K и P_A (а следовательно, и от площадей электродов F_K и F_A), от сопротивления системы ω и от способа измерения (места включения в систему внешнего контакта и носика стандартного электрода), т. е. от соотношения $\omega_K : \omega_A$.

Попутно следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Если мы рассматриваем полностью поляризованную систему, для которой омическое сопротивление практически совсем не играет роли, то значение потенциала на поверхности корродирующего металла повсюду почти одно и то же. Иными словами, процесс коррозии идет на изопотенциальной поверхности. Мы уже отмечали раньше, что и такого рода изопотенциальность обязательно возникает из начальной неоднородности (гетеропотенциальности) поверхности. Если же на всей поверхности начальные электродные потенциалы одинаковы, то нельзя го-

ворить об электрохимическом процессе разрушения металла. В случае заметных омических сопротивлений (хотя бы одновременно и поляризация тоже была весьма значительна), изопотенциальной корродирующей поверхности быть не может — в разных точках поверхности будут разные значения электродного потенциала.



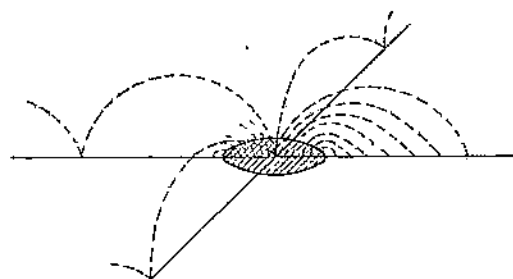
Фиг. 86. Силовые и эквипотенциальные линии для пары, состоящей из двух полосок — электродов в одной плоскости (Акимов)

некоторой точки электромагнитного поля гальванического элемента.

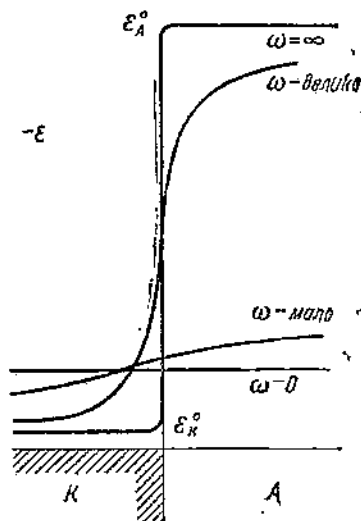
До сих пор мы, используя метод моделей, представляли бинарную структуру в виде отдельных электродов, соединенных проводником. Более близкая модель получится в том случае, если внешний проводник заменить непосредственным соприкосновением электродов. Тогда от системы микрэлементов такая модель будет отличаться в сущности только размерами.

Рассмотрим теперь, как же будет изменяться электродный потенциал на такой модели.

Направление силовых линий и нормальных к ним поверхностей одинакового потенциала (эквипотенциальных) можно схематически изобразить в простейшем случае



Фиг. 87. Силовые линии при наличии включения на плоскости (Акимов)



Фиг. 88. Изменение электродного потенциала вблизи границы между анодом и катодом (Акимов)

для двух одинаковых соприкасающихся электродов — полосок в виде полуцилиндров и плоскостей, которые на вертикальной плоскости проектируются в виде полуокружностей и прямых (фиг. 86).

Более сложный случай получается, когда ширина полосок не одинакова. На фиг. 87 изображен схематически еще более сложный случай круглого включения.

Для всех этих случаев характерно то обстоятельство, что граничащие друг с другом участки электродов связаны наиболее короткими силовыми линиями. Чем дальше от границы расположена рассматриваемая точка электрода, тем длиннее принадлежащая ей силовая линия.

Рассмотрим сначала опять два предельных случая. Пусть электролит обладает весьма большим сопротивлением, так что можно считать даже для весь-

ма малых расстояний $\omega = \infty$. Тогда распределение потенциала на электродах модели, очевидно, можно изобразить в виде кривой ($\omega = \infty$) на фиг. 88. Здесь значения потенциала откладываются в зависимости от расстояния точки поверхности электрода от границы между катодом и анодом. Потенциал скачком меняется при переходе от катода к аноду. На катоде и на аноде сохраняются начальные значения потенциалов ϵ_K^0 и ϵ_A^0 , так как, несмотря на непосредственный контакт между электродами, высокое сопротивление жидкости сохраняет электроды в сущности в разомкнутом состоянии. Противоположный случай, когда электролит обладает весьма высокой проводимостью, так что можно для любых расстояний считать $\omega = 0$, изображен на фиг. 88 прямой, параллельной оси абсцисс. В этом случае потенциал каждой точки на поверхности электродов будет определяться только поляризацией, омическое сопротивление не будет играть заметной роли. Кривая „ ω — велико“ (фиг. 88) относится к промежуточному случаю, когда сопротивление играет заметную роль. Вблизи границы между катодом и анодом электродный потенциал довольно резко меняется, так как по мере удаления от границы все большую роль будет играть омическое сопротивление. Кривая „ ω — мало“ на фиг. 88 представляет случай большей проводимости электролита по сравнению с предыдущим случаем.



Фиг. 89. Изменение электродного потенциала на поверхности с включениями (Акимов)

На фиг. 89 изображено изменение электродного потенциала на поверхности с рядом включений, когда заметную роль играют и омическое сопротивление и поляризация.

■

§ 8. Потенциалы сложных электродов типа пленка — пора

Влияние защитных пленок на электродные потенциалы различных металлов [17] лучше всего видно из табл. 10 и фиг. 90. Измерения производились таким образом, что сначала электродный потенциал металла измерялся обычным образом, а затем при непрерывной зачистке поверхности карборундовым штифтом.¹ Зачистка удаляла первичную защитную пленку и возникающую пленку продуктов коррозии. Таким образом, это измерение можно отнести к чистой поверхности металла без пленки. Тогда сравнение электродного потенциала, измеренного обычным образом (поверхность с пленкой) с измеренным во время зачистки (поверхность без пленки) дает представление о влиянии защитной пленки на электродный потенциал металла. На фиг. 90 это сравнение произведено следующим образом. Для каждого металла и для каждой среды начало стрелки отмечает значение электродного потенциала, измеренного обычным образом без зачистки, конец стрелки — значение потенциала во время зачистки.

На диаграмме фиг. 90 отрицательные значения потенциала отложены вверх, поэтому направление стрелки вверх указывает на разблагораживание потенциала при удалении пленки, а величина стрелки — масштаб этого изменения. Для ориентировки на этой же диаграмме заштрихованы области значений обратимых потенциалов при концентрации собственных ионов металла 0.001—1 N.

Из диаграммы фиг. 90 следует, что способность к образованию прочных защитных пленок вообще падает от левой части диаграммы к правой.

Легче всего образуются заметные пленки на металлах групп А периодически-

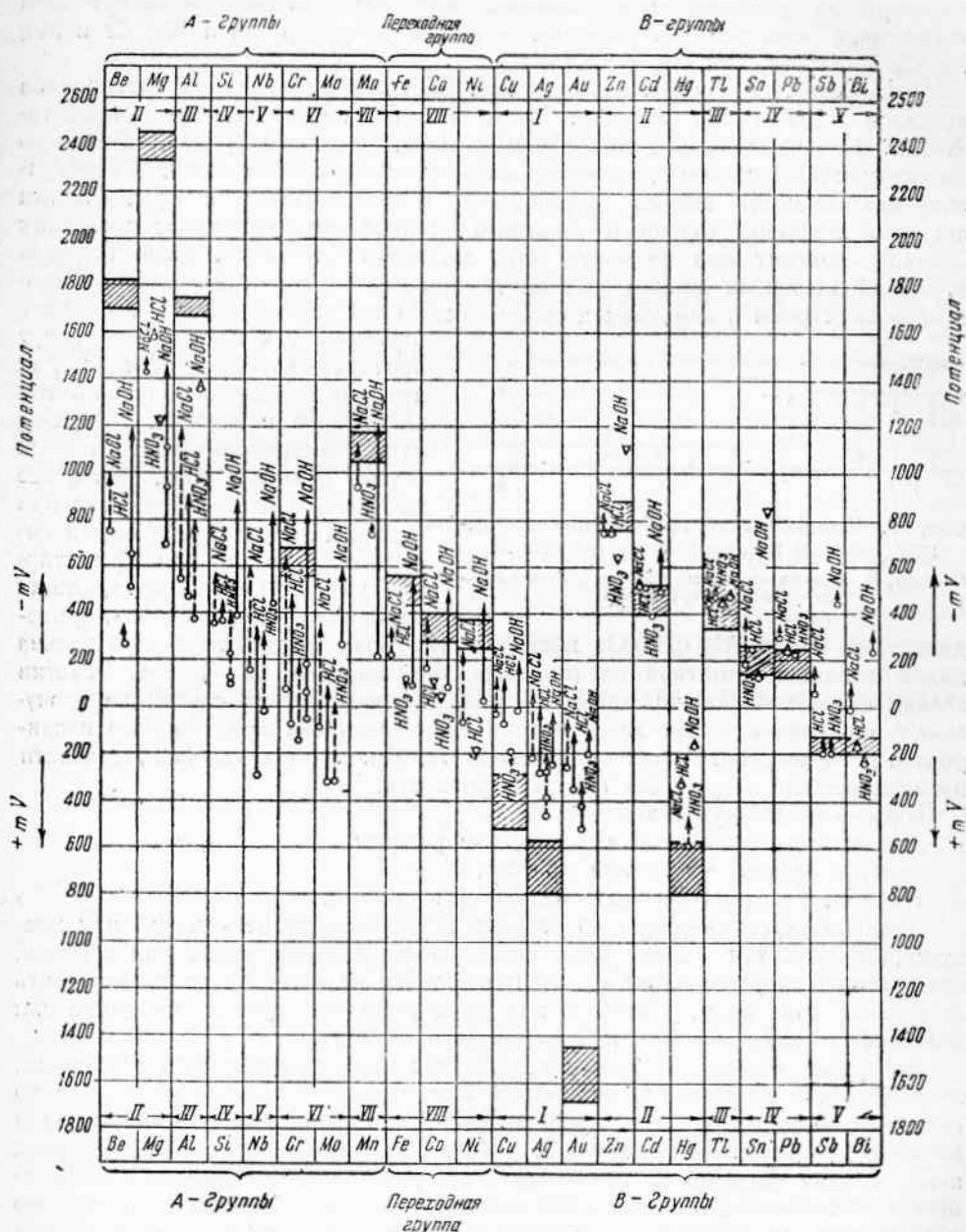
¹ Подробности методики см. ч. II, гл. IX.

Таблица 10

Электрохимические потенциалы металлов в типичных электролитах в мВ
(Кларк и Анжов)

Металл	3%-ный NaCl				0.1N HCl				0.1N HNO ₃				0.1N NaOH			
	1 мин.	5 мин.	Пере-мешивание	Защит-ка	1 мин.	5 мин.	Пере-мешивание	Защит-ка	1 мин.	5 мин.	Пере-мешивание	Защит-ка	1 мин.	5 мин.	Пере-мешивание	Защит-ка
	1 мин.	5 мин.	Пере-мешивание	Защит-ка	1 мин.	5 мин.	Пере-мешивание	Защит-ка	1 мин.	5 мин.	Пере-мешивание	Защит-ка	1 мин.	5 мин.	Пере-мешивание	Защит-ка
Be	-760	-764	-753	-1016	-724	-710	-712	-717	-397	-322	-273	-341	-526	-516	-	-
Mg	-1418	-1401	-1432	-1500	-1622	-1575	-1595	-1596	-1270	-1246	-1237	-1220	-795	-700	-	-
Al	-577	-571	-551	-1221	-493	-497	-478	-916	-320	-383	-380	-804	-1085	-1137	-1371	-1484
Si	-301	-378	-358	-579	-378	-391	-371	-466	-	-76	-	-422	-460	-404	-393	-896
Nb	-202	-176	-166	-615	-153	-117	-115	-348	-25	-239	-16	-329	-477	-461	-452	-832
Cr	-32	-109	-82	-659	-39	-56	-74	-482	-9	-115	-141	-209	-72	-60	-54	-882
Mo	+125	+105	+83	-362	+351	+330	+324	-92	+350	+329	+325	-19	-412	-206	-182	-600
Mn	-995	-1000	-948	-1146	-968	-888	-865	-857	-752	-730	-750	-777	-1000	-720	-386	-1213
Fe	-255	-300	-255	-361	-328	-319	-276	-283	-240	-268	-116	-94	-161	-100	-94	-570
Co	-146	-144	-166	-382	-147	-166	-110	-108	-19	-65	-46	-15	-147	-93	-82	-532
Ni	-23	-7	-66	-264	-31	-58	-44	-22	+98	+128	+186	+189	-128	-38	-27	-453
Cu	+70	+58	+34	-125	+154	+146	+76	-135	+253	+215	+193	+257	+27	+33	+12	-200
Ag	+227	+228	+216	-72	+277	+285	+281	-4	+250	+276	+277	+169	+300	+259	+253	+35
Au	+250	+253	+258	-46	+348	+350	+350	+117	+442	+491	+468	+254	+245	+217	+200	+83
Zn	-772	-782	-750	-818	-769	-756	-747	-752	-688	-681	-650	-643	-1126	-1131	-1120	-1123
Cd	-580	-531	-520	-526	-510	-515	-510	-510	-385	-387	-388	-389	-565	-500	-487	-567
Hg	+302	+303	+286	-297	+330	+330	+332	+331	+643	+626	+587	+479	+175	+174	+163	+158
Te	+443	+450	+450	-506	-410	-457	-474	-487	+398	+410	+440	-451	-425	-445	-474	-482
Sn	-216	-205	-192	-390	-248	-256	-251	-251	-122	-121	-126	-127	-856	-861	-847	-841
Pb	-429	-312	-298	-334	-233	-235	-236	-237	-216	-219	-223	-224	-511	-512	-506	-505
Sb	-59	-56	-62	-181	-195	-197	-193	-161	-196	-197	-192	-137	-463	-467	-448	-490
Bi	-40	-24	-8	-109	+168	+165	+178	+176	+233	+234	+246	+233	-251	-245	-244	-290

ской системы элементов (Be, Mg, Al, Nb, Cr, Mo, Mn). Здесь зачистка изменяет электродные потенциалы на 300—1000 мВ. Переходная группа (Fe, Ni, Co) дает падение потенциала при зачистке на 200—500 мВ, т. е. способность образовывать защитные пленки для этой группы уже ниже.

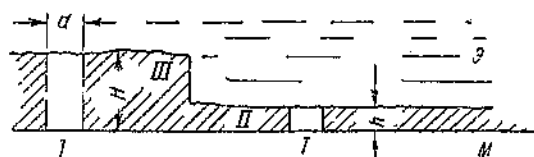


Фиг. 90. Электродные потенциалы металлов в различных растворах (Кларк и Акимов)

Первая группа B (Cu, Ag, Au) еще дает пленки, но изменение потенциала здесь значительно более слабое, порядка 100—200 мВ. Остальные металлы групп B дают только в отдельных случаях защитные пленки — изменение потенциала в отрицательную сторону при зачистке редко превосходит 100 мВ. Конечно, защитные пленки на металлах сохраняются (или обра-

зуются) в электролите лишь при соответствующем характере электролита. Так, хорошая защитная пленка на Al сохраняется в растворах NaCl, HCl и HNO_3 и растворяется в NaOH. На Mg и Mn хорошие защитные пленки образуются, например, в NaOH. Следует отметить, что металлы каждой группы, несмотря на различие в абсолютных значениях потенциала, ведут себя в типичных электролитах сходным образом (например Be и Mg; Cr и Mo; Fe, Co и Ni; Zn, Cd, Hg и т. д.).

В большинстве случаев наблюдаемые значения электродных потенциалов металлов с защитными пленками могут быть объяснены на основе представлений о микроэлементах типа пленка — пора. Мы рассматриваем защитную пленку как неоднородную, имеющую многочисленные слабые места. В электролите слабые места пленки разрушаются и превращаются в поры. Участки металла, покрытые сплошной защитной пленкой, не могут пропускать ионы металла, поэтому они не могут быть анодными участками. Если толщина защитной пленки на данном участке такова, что через нее в состоянии проходить электроны в заметных количествах, то такой участок может служить



Фиг. 91. Схематическое изображение различных участков на поверхности металла М

I — поры, II — пленка — катодный участок, III — пленка — инертный участок (Акимов)

катодом, так как на нем могут протекать катодные реакции, для которых необходим только приток электронов к внешней поверхности. Электропроводность пленки играет большую роль. Чем более электропроводна пленка, тем при большей толщине она еще в состоянии работать как эффективный катод. Пленки, обладающие очень малой электрической проводимостью — типа Al_2O_3 , MgO , могут играть роль катода лишь при весьма малой толщине защитной пленки, вероятно, порядка 50—100 Å. Участки пленки столь большой толщины, что они уже практически совсем не пропускают электронов, будут электрически инертными, они будут просто изолировать поверхность металла от электролита. Таким образом, на поверхности металла вообще могут быть три рода участков:

- поры — анодные участки,
- достаточно тонкая пленка — катодные участки,
- толстая пленка — инертные участки.

На фиг. 91 схематически показаны эти участки.

Анодные участки — поры могут быть в зависимости от условий как электродами 1-го, так и 2-го рода. Вероятно в щелочной среде или в среде, содержащей хлориды, поры в защитной пленке на меди будут представлять электроды 2-го рода, тогда как поры в защитной пленке на цинке или алюминии следует отнести к электродам 1-го рода.

Катодный процесс на катодных участках пленки может быть различным, в зависимости от условий. Это может быть и восстановление кислорода до гидроксильных ионов при наличии кислорода в растворе и не слишком высокой концентрации водородных ионов. При низком значении pH и малой концентрации окислителя может идти процесс разряда H -ионов притекающими электронами. Конечно, защитная пленка будет обладать по отношению к этим процессам своими значениями перенапряжения, т. е. своей поляризационной характеристикой.

Обычно поры составляют лишь малую часть всей поверхности. Если даже удельная анодная поляризация для данного металла невелика, то, учитывая малую площадь пор — анодных участков, приходится считаться с возможностью довольно крутого хода анодной поляризационной кривой на диаграмме Эванса для пары типа пленка — пора.

Омическое сопротивление микроэлемента пленка — пора будет складываться из следующих величин:

1. Сопротивление электролита в поре ω_p . Если обозначить электропроводность электролита через κ_p , площадь поры F_p , глубину поры L , то сопротивление электролита в поре можно выразить через

$$\omega_p = \frac{L}{F_p \kappa_p}. \quad (40)$$

2. Сопротивление пленки ω_f . Обозначая электропроводность материала пленки K_f , площадь пленки F_f и толщину пленки L , получим:

$$\omega_f = \frac{L}{F_f K_f}. \quad (41)$$

3. Сопротивление электролита вне поры ω_s . Имеются все основания считать эту величину значительно меньшей, чем ω_p , так как эффективное сечение электролита вне поры во много раз больше сечения самой поры.

Таким образом, приходится считаться с ω_p и ω_f . Так же как и для всякого сложного электрода, необходимо принимать во внимание и поляризацию катодных и анодных участков и омические сопротивления. Поэтому здесь применимы все те выводы, которые уже были сделаны относительно сложного электрода. Ясно, что пренебрегать поляризацией можно лишь тогда, когда омические сопротивления весьма велики, а это относится, главным образом, к случаям электролитов с весьма малой электропроводностью.

Следует еще рассмотреть влияние на электродный потенциал изменения относительной площади пор, пленки — катода и инертной пленки при росте пленки.

Обозначим площадь пор F_p , площадь пленки — катода F_f и площадь изолирующей пленки F_i .

$$F_p + F_f + F_i = 1.$$

Условимся, что площадь пор гораздо меньше площади пленки

$$F_p \ll F_f + F_i.$$

Омическое сопротивление нашей системы пусть будет

$$\omega_p + \omega_f = \omega.$$

Рост пленки может происходить различным образом. Рассмотрим два типичных случая:

1. F_f и F_i постоянны, F_p резко уменьшается. Рост пленки идет, главным образом, вследствие сокращения площади пор.

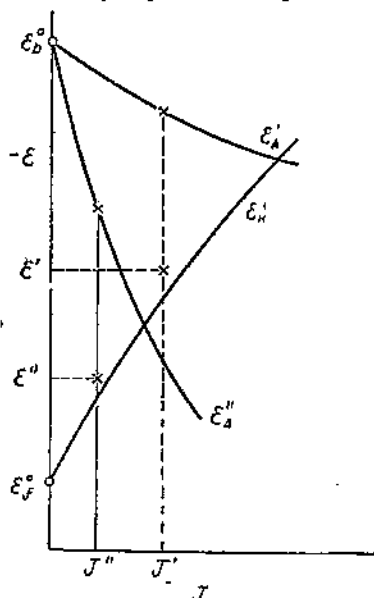
Как следует из фиг. 92, уменьшение F_p и соответствующее изменение анодной поляризационной кривой ведет к повышению потенциала.

2. F_p постоянно, F_i увеличивается за счет сокращения F_f . В этом случае рост пленки происходит вследствие дальнейшего утолщения тонких участков пленки — катодов.

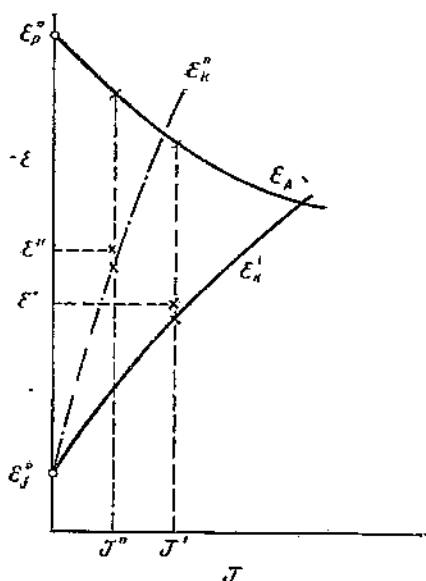
Как следует из построения на фиг. 93, такой рост пленки вызывает парадоксальный на первый взгляд сдвиг электродного потенциала в отрицательную сторону. На диаграмме фиг. 93 коррозионный ток, отвечающий некоторому сопротивлению ω , будет J^i , ϵ^i — измеряемый общий потенциал, расположенный близко от катодной кривой ϵ_K , так как площадь катодного участка гораздо больше

площади анодного участка (поры). Сокращение площади F_A влечет за собой более крутой ход поляризационной кривой ϵ_K'' и — при том же, примерно, ω — сдвиг общего измеряемого потенциала в точку ϵ'' .

Приведем следующие примеры. Плакированный дуралюмин с естественной защитной пленкой обладал в растворе 3%-ного NaCl потенциалом —0,39 V. Затем этот материал подвергся анодной обработке в растворе H_2SO_4 , вслед-



Фиг. 92. Схема, поясняющая изменение потенциала в положительную сторону при уменьшении площади пор (Акимов)



Фиг. 93. Схема, поясняющая изменение потенциала в отрицательную сторону при росте пленки (Акимов)

ствие чего общая толщина защитной пленки увеличивалась, примерно: в 100 раз; между тем, электродный потенциал сделался более отрицательным (—0,57 V). Это можно объяснить тем, что утолщение пленки шло в значительной степени за счет тонких участков пленки (катодных участков) с образованием инертных участков. Такое объяснение подтверждается еще резким повышением коррозионной стойкости материала наряду с понижением потенциала. Если бы понижение потенциала было связано с увеличением числа пор, то и коррозионная стойкость должна была бы быть пониженной. Другой пример можно привести из области магниевых сплавов. Магний с естественной защитной пленкой в растворе 0,5N NaF + 0,001N NaCl обнаруживает потенциал, равный —0,45 V. Энергичное пассивирование магния в смеси $HNO_3 + K_2Cr_2O_7$ и создание искусственной защитной пленки приводят к гораздо более отрицательному значению потенциала в том же растворе —1,1 V.

§ 9. Электродные потенциалы твердых растворов и интерметаллических соединений [19]

Электродные потенциалы связаны преимущественно со свойствами атомов металла; в гораздо меньшей степени электродные потенциалы зависят от пространственной решетки. Хорошо известно, например, что потенциалы твердого металлического цинка и жидкой цинковой амальгамы весьма близки; между тем, жидкая амальгама не имеет определенной пространственной решетки.

Многие металлы способны хотя бы до некоторого предела растворимости образовывать твердые растворы. Важно, что при этом и в толще твердого раствора и на его поверхности атомы одного компонента равномерно распределены между атомами другого. В данном случае для нас несущественны детали строения твердого раствора, т. е. те кристаллографические особенности, которыми обладают разные типы твердых растворов и отдельные твердые растворы. Большое значение имеет энергия образования твердых растворов. Между разнородными компонентами при образовании твердых растворов возникают более или менее прочные связи, благодаря чему разделение атомов твердого раствора требует некоторой дополнительной энергии. Взаимодействие разных атомов при образовании твердого раствора ведет к некоторой деформации атомов и к изменению их свойств.

При рассмотрении вопроса об электродных потенциалах в зависимости от состава твердого раствора важно знать, какая часть поверхности сплава занята каждым сортом атомов, входящим в твердый раствор. Поэтому состав твердого раствора следует выражать в объемных процентах. Зная состав в весовых процентах, можно перейти к составу в объемных процентах при помощи формулы:

$$V_A = \frac{100 \cdot G_A \cdot \delta_B}{\delta_B \cdot G_A + \delta_A (100 - G_A)} \cdot 0,1, \quad (42)$$

где V_A — объемный процент компонента A , δ_A — удельный вес компонента A , δ_B — удельный вес компонента B , G_A — весовой процент компонента A .

Вследствие почти полной неизученности вопроса в настоящее время следует рассматривать только бинарные твердые растворы, состоящие лишь из двух компонентов. При разборе диаграммы электродный потенциал — состав твердого раствора весьма важно изолировать отдельные факторы, могущие определять значения потенциалов. Этого пока нельзя сделать для всех факторов; однако роль весьма важного фактора — защитной пленки — может быть в ряде случаев выяснена, если производить измерения электродных потенциалов не только обычным способом, но и при непрерывной зачистке поверхности сплава карборундовым штифтом под раствором, когда влияние защитной пленки сведено к минимуму. Сравнение электродных потенциалов, измеренных без зачистки и с зачисткой, дает представление о роли защитной пленки.

В твердых растворах металлов при комнатной температуре скорость диффузии обычно мала. Изменения в составе металла в поверхностном слое под влиянием электролита не могут быстро восстанавливаться благодаря диффузии атомов из глубины сплава, и поэтому электродные потенциалы твердых растворов относятся к группе необратимых потенциалов металлов.

Если считать, что роль загрязнений в сплаве невелика и что анодные процессы сосредоточены преимущественно на атомах анодного компонента твердого раствора, обладающего более низким значением электродного потенциала, а катодные процессы сосредоточены на атомах катодного компонента, и если отвлечься от многих осложняющих факторов, то на диаграмме состав — потенциал значения электродных потенциалов для твердых растворов расположились бы в виде прямой, соединяющей точки электродных потенциалов чистых компонентов (фиг. 94, а).

Пусть ϵ_{ss} потенциал твердого раствора, тогда:

$$\epsilon_{ss} = \frac{\epsilon_A \cdot F_A + \epsilon_K \cdot F_K}{F_A + F_K}, \quad (43)$$

где ϵ_A — потенциал анодного компонента и F_A — его площадь, ϵ_K — потенциал катодного компонента и F_K — его площадь.

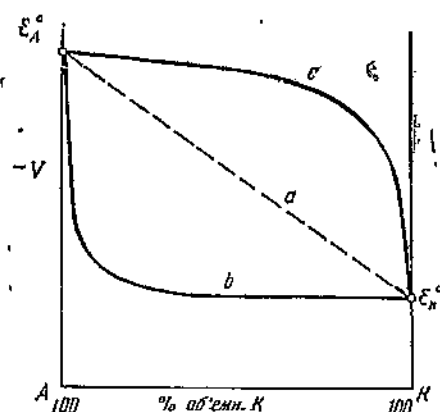
Если положить $F_A + F_K = 1$, то

$$\varepsilon_{ss} = \varepsilon_A \cdot F_A + \varepsilon_K (1 - F_A) = \varepsilon_K - (\varepsilon_K - \varepsilon_A) F_A. \quad (44)$$

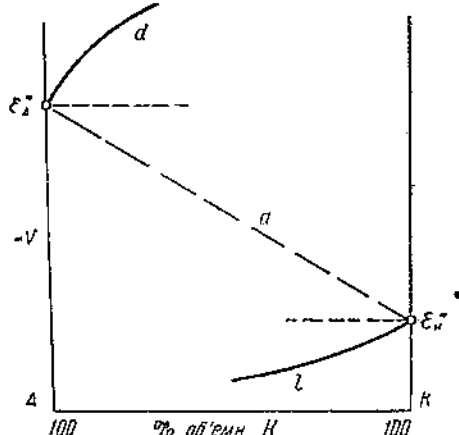
Однако при рассмотрении электродных потенциалов твердых растворов приходится считаться с влиянием ряда осложняющих обстоятельств, которые могут совершенно изменить ожидаемую зависимость.

Коротко рассмотрим влияние важнейших факторов.

При образовании твердого раствора свойства каждого компонента будут изменены в связи с деформацией атомов, которая происходит вслед-



Фиг. 94. Изменение потенциалов твердого раствора за счет поляризации (Акимов и Кларк)



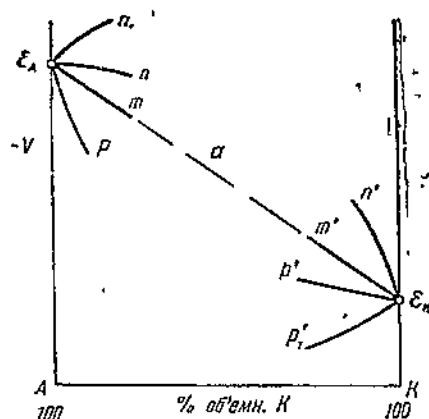
Фиг. 95. Аномальное изменение потенциалов твердого раствора при обращении электрохимических свойств компонентов (Акимов и Кларк)

ствие взаимного влияния разнородных атомов друг на друга в твердом растворе. Поэтому поляризационные характеристики (как анодная, так и катодная) каждого компонента могут в той или иной степени измениться. Искажение поляризационной характеристики может происходить также и вследствие присутствия в растворе ионов одного или обоих компонентов твердого раствора, так как уже в первые моменты действия электролита может начаться разрушение поверхности твердого раствора и переход ионов металла в раствор. Но каковы бы ни были истинные поляризационные характеристики компонентов в твердом растворе, поляризация одного из компонентов твердого раствора может оказаться более значительной, чем другого. Если для данного ряда твердых растворов превалирует анодная поляризация, то потенциалы твердых растворов будут смещены от прямой a в положительную область (например, кривая b на фиг. 94); если превалирует катодная поляризация, наоборот, потенциалы твердых растворов будут более электроотрицательны (например, кривая c на фиг. 94). Очевидно, что фактор поляризации не может вывести потенциалы твердого раствора за пределы потенциалов компонентов.

Надо думать, что и значения электродных потенциалов компонентов могут быть более или менее искажены вследствие деформации атомов в твердом растворе. Вероятны и такие крайние случаи, когда изменения электродных потенциалов приведут к общему электрохимическим свойствам компонентов твердого раствора, т. е. вводимый в твердый раствор катодный компонент на самом деле будет вести себя как анодный, и наоборот. Тогда кривые зависимости электродного потенциала от состава твердого раствора будут иметь аномальный ход (фиг. 95). Прибавление катодного

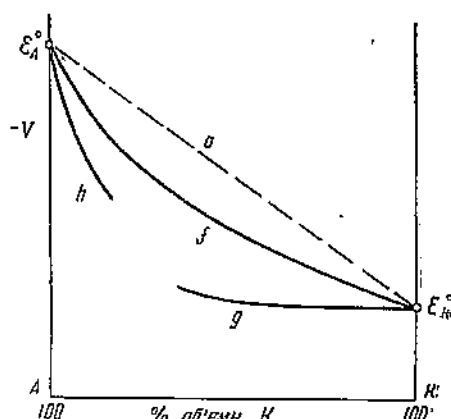
компонента вызовет смещение потенциала в отрицательную сторону (кривая d) прибавление анодного компонента, наоборот, — в положительную (кривая l)

Изменение свойств защитной пленки. Введение в твердый раствор атомов компонента K в A (или, наоборот, A в K) может изменить свойства защитной пленки. Таким образом, защитные свойства пленки твердого раствора могут быть и выше и ниже по сравнению с той пленкой, которая имеется на исходных металлах, и соответственно электродные потенциалы твердого раствора могут быть более положительными или отрицательными. На фиг. 96 приведены кривые изменения электродных потенциалов твердых



Фиг. 96. Изменение потенциалов твердого раствора вследствие изменения свойств пленки (Акимов и Кларк)

m и m' — защитные свойства пленок на твердом растворе соответствуют защитным свойствам пленок на компонентах, n , n' или n'' — защитные свойства пленок с приближаются от прибавления к A компонента K или от прибавления к K компонента A ; p или p' , p'' — защитные свойства пленок повышаются от прибавления к A компонента K или от прибавления к K компонента A



Фиг. 97. Изменение потенциалов твердого раствора за счет энергии образования твердого раствора (f), удаления атомов анодного компонента (g) и вторичного выпадения катодного компонента (h) (Акимов и Кларк)

растворов за счет изменения свойств защитной пленки в зависимости от состава твердого раствора. Изменение свойств защитной пленки может в крайних случаях вывести потенциал твердого раствора за пределы потенциалов его компонентов (кривые P и P' на фиг. 96).

Энергия образования твердого раствора и затруднение перехода атомов из металла в раствор может смещать потенциалы твердого раствора в положительную сторону по сравнению со средней прямой. Впрочем, можно рассматривать этот фактор лишь как другое выражение фактора изменения электрохимических свойств компонентов в твердом растворе, о чем была речь выше.

Удаление атомов анодного компонента с поверхности твердого раствора может иметь место уже в первые моменты действия электролита. Очевидно, этот случай относится к твердым растворам с преобладанием катодного компонента. Если атомы анодного компонента полностью удалены хотя бы и в очень тонком поверхностном слое и если скорость диффузии недостаточна, чтобы в заметных количествах передвигать атомы анодного компонента на поверхность металла, то электродный потенциал сплава должен быть равен потенциалу катодной составляющей, т. е. этот фактор может довести потенциал твердого раствора до потенциала катодного компонента (фиг. 97).

Вторичное выпадение катодной составляющей. При разрушении твердого раствора с высоким содержанием анодного компонента оба компонента могут переходить в раствор, так как выход в раствор атомов

анодного компонента влечет за собой разрушение и всей элементарной кристаллической ячейки твердого раствора. Однако ионы катодного компонента могут вновь высаживаться из раствора на катодных участках (с минимальным значением перенапряжения для осаждения данного металла), образуя налет или осадок. В этом случае увеличение поверхности катодного компонента скажется на сдвиге потенциала твердого раствора в положительную сторону (кривая λ на фиг. 97). Этот фактор также в предельном, едва ли практически возможном случае, может довести потенциал твердого раствора до потенциала катодного компонента.

Таким образом, значение электродного потенциала твердого раствора определяется большим числом факторов, находящихся, кроме того, в сложном взаимодействии. Поэтому в настоящее время нельзя предсказать величину электродного потенциала твердого раствора на основании потенциалов компонентов.

Схематически возможные случаи изменения электродного потенциала твердого раствора в зависимости от его состава изображены на фиг. 98. В таблице под фигурой для каждого типа указаны факторы, которые могут отдельно или совместно определять ход кривой.

Выше мы предполагали, что примеси как в катодном, так и в анодном компоненте, переходящие и в твердый раствор, не влияют существенно образом на величину электродного потенциала. Однако в ряде случаев приходится считаться и с этим влиянием.

Катодные примеси могут вызвать заметную анодную поляризацию компонента A , и потенциал сдвинется в более положительную область. Если добавление катодного компонента K приводит к резкому ослаблению работы катодных примесей (например, вследствие образования с этими примесями интерметаллических соединений и резкого повышения перенапряжения на них), то может получиться заметный сдвиг потенциала в отрицательную сторону и, таким образом, добавление катодного компонента вызовет разблагораживание твердого раствора одновременно с уменьшением скорости коррозии. Это другое объяснение аномального хода кривой β , помимо того, что указано в таблице под фиг. 98.

В табл. 11 приведены основные данные относительно электродных потенциалов твердых растворов в типичных электролитах. Измерения производились с зачисткой поверхности под раствором и без зачистки. Системы, измеренные с зачисткой, обозначаются круглыми скобками.

В табл. 11 все исследованные системы распределены в группы соответственно основным типам зависимости электродного потенциала от состава твердого раствора, изображенным на фиг. 98. Из этих данных можно сделать ряд важных выводов.

Во-первых, оказывается, что действительно встречаются все шесть основных типов, хотя степень распространенности каждого типа различна. Для твердых растворов с преобладанием анодного компонента наиболее часто встречается тип 1 (нормальное повышение потенциала). Тип 2 (весьма слабое изменение потенциала при добавлении катодного компонента к анодной основе) встречается значительно реже и, наконец, тип 3 (ненормальное понижение потенциала при добавлении катодного компонента) встречается еще более редко. Следует отметить, что к типу 3 относится только ряд твердых растворов на основе магния.

Для твердых растворов с преобладанием катодного компонента наиболее часто встречающимся типом оказывается тип 2' (сохранение значения электродного потенциала катодного компонента). Это говорит о большой роли для этой группы твердых растворов одного фактора — удаления с поверхности твердого раствора атомов анодного компонента под действием электролита. Нормальный тип 3' (понижение потенциала при добавлении анодного

Таблица 11

Принадлежность твердых растворов к основным типам зависимости
электродного потенциала от состава (фиг. 98)
В круглых скобках помещены системы, измеренные при зачистке поверхности

Электролит, в котором производились измерения

3%-ный NaCl	0.1N HCl	0.1N HNO ₃	0.1N NaOH	другие

Тип 1

(Al — Zn)	(Al — Zn)	(Al — Si) ¹	(Al — Zn)	0.1M MgSO ₄
(Al — Cu)	(Al — Cu)	(Al — Zn) ²	Al — Zn	(Mg — Sn)
Al — Cu	(Al — Si)	(Al — Cu)	Al — Mg	Mg — Sn
(Mg — Sn)	Al — Si	Al — Cu	Al — Cu	NiSO ₄
(Mg — Al) ²	Al — Cu	(Mg — Ti)	(Mg — Sn) ²	Ni — Cu
Mg — Sn	(Mg — Cd)	Mg — Ti	(Mg — Al)	CuSO ₄
(Zn — Ag)	Mg — Cd	(Mg — Sn) ³	(Zn — Au)	Cu — Au
Zn — Au	(Mg — Zn)	Mg — Sn ²	Zn — Au ²	Ca(OH) ₂
	Mg — Zn	(Mg — Zn)		Al — Cu
	Mg — Sn ²	Mg — Zn		0.1M MnSO ₄
	Zn — Au ²	(Mg — Cd)		Mn — Fe
	(Zn — Cu) ²	Mg — Cd		
	Zn — Cu	(Zn — Au) ⁴		
	(Cu — Ni)	Zn — Au ⁴		
	Cu — Ni	(Zn — Ag)		
		Zn — Ag		
		(Zn — Cu)		
		Zn — Cu		

Тип 2

Al — Si	Zn — Al	(Zn — Al)	(Mg — Ti)	1 M ZnSO ₄
Mg — Cd	(Zn — Ag)	(Cu — Ag)	(Mg — Cd)	Zn — Au
Mg — Al ⁵	(Zn — Ag)	Cu — Ag	(Zn — Cu)	1M MgSO ₄
Zn — Al	Cu — Ag		Zn — Cu	Mg — Sn
Zn — Cu			(Cu — Ag)	PbCl ₂
				Pb — Bi
				MgSO ₄
				Mg — Cd ⁶
				1N H ₂ SO ₄
				Sn — Sb

Тип 3

(Mg — Ti)	(Mg — Ti)	(Mg — Al)	(Mg — Zn)
Mg — Ti	Mg — Ti	Mg — Al	
(Mg — Cd)	(Mg — Al) ⁷		
(Mg — Zn)	Mg — Al ⁷		

Тип 1'

(Al — Mg)	(Al — Li)	(Al — Li)	(Al — Mg)
	(Al — Mg)	(Al — Mg)	(Cu — Al)
	(Cu — Sn)		(Cu — Mg)

Продолжение

Электролит, в котором производились измерения

3%-ный NaCl	0.1N HCl	0.1N HNO ₃	0.1N NaOH	другие

Тип 2'

(Al — Li)	Al — Mg ⁹	Al — Li ⁹	(Al — Li)	0.1 M ZnSO ₄ Ag — Zn
(Zn — Al)	Al — Li	Al — Zn	Al — Li	0.5 M ZnSO ₄ Fe — Zn
(Cu — Zn) ⁸	(Zn — Al)	Zn — Al	(Zn — Al)	Ca(OH) ₂ Ag — Al
(Cu — Mn) ⁹	(Cu — Zn)	(Cu — Al)	Zn — Al	CuSO ₄ Pd — Cu
(Cu — Al)	(Cu — Mn) ⁹	(Cu — Zn)	(Cu — Be)	AgNO ₃ Pd — Ag
(Cu — Ni)	(Cu — Al) ⁹	(Cu — Ni)	(Cu — Ni) ⁹	NiSO ₄ Cu — Ni
(Cu — Be)	Cu — Al ⁹	(Cu — Mn)	(Cu — Sn)	CuSO ₄ Cu(NO ₃) ₂
(Cu — Sn)	Cu — Zn	(Cu — Sn)	Cu — Cd	Au — Cu
Cu — Mn	Cu — Sn	(Cu — Cd)	Cu — Be	Pb(NO ₃) ₂
Cu — Al	Cu — Cd	(Cu — Be) ³	Cu — Ni ⁹	Pd — Pb
Cu — Zn	Cu — Be	Cu — Zn	Cu — Al ⁹	1 N KOH
Cu — Sn	Cu — Mn ⁹	Cu — Al	Cu — Mn	Pb — Sn
Cu — Ni		Cu — Mn	Cu — Zn	Ca(OH) ₂
Cu — Cd		Cu — Cd	Cu — Cd	Cu — Al
Cu — Be		Cu — Ni		1 M H ₂ SO ₄
		Cu — Sn		Cu — Sn

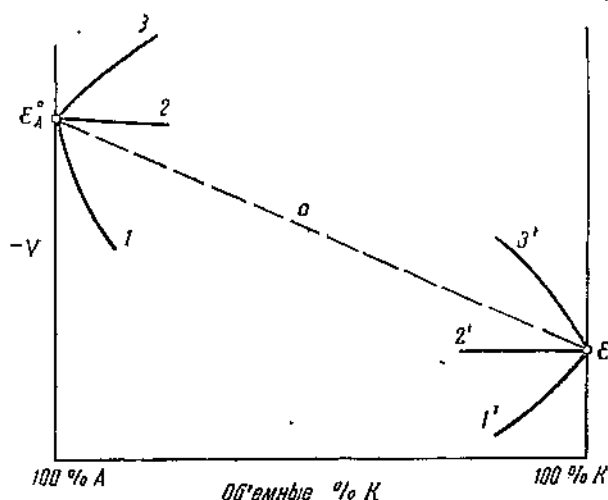
Тип 3'

Al — Zn	Al — Zn	Al — Mg ²	Cu — Sn	1 M ZnSO ₄ Au — Zn
Al — Mg	Cu — Be ²			MgSO ₄ Cd — Mg
Al — Li ⁸				1 M CdSO ₄ Ag — Cd
—				0.1 M MnSO ₄ Fe — Mn

Примечания:

- 1 — почти точно по средней прямой a .
- 2 — близко к средней прямой a .
- 3 — слабый максимум вначале.
- 4 — кривая с минимумом.
- 5 — слабый минимум.
- 6 — слабый наклон вниз.
- 7 — кривая с максимумом.
- 8 — кривая пересекает прямую a .
- 9 — кривая со слабым подъемом.

компонента) встречается в этой группе твердых растворов относительно редко. Тип 1' (ненормальное повышение потенциала при введении в твердый раствор анодного компонента) встречается также довольно редко. Следует отметить, что к этому типу относятся против ожидания только потенциалы, измеренные при зачистке, когда роль защитной пленки сведена к минимуму.



Наиболее вероятные факторы, определяющие ход кривой, потенциал твердого раствора и состав	
1. Преимущественная поляризация анодной составляющей твердого раствора (+)	
2. Преимущественная поляризация катодной составляющей твердого раствора (-)	
3. Повышение защитных свойств пленки при вхождении в твердый раствор атомов другого компонента (+)	
4. Понижение защитных свойств пленки при вхождении в твердый раствор атомов другого компонента (-)	
5. Обращение электрохимических свойств анодного компонента (+)	
6. Обращение электрохимических свойств катодного компонента (-)	
7. Удаление с поверхности атомов анодного компонента при действии электролита (+)	
8. Вторичное выпадение катодного компонента (-)	
9. Энергия образования твердого раствора (+)	

Тип кривой					
1	2	3	1'	2'	3'
•			•	•	
	•	•			•
•			•	•	
	•	•			•
			•		
	•	•			
				•	
•					
•			•	•	

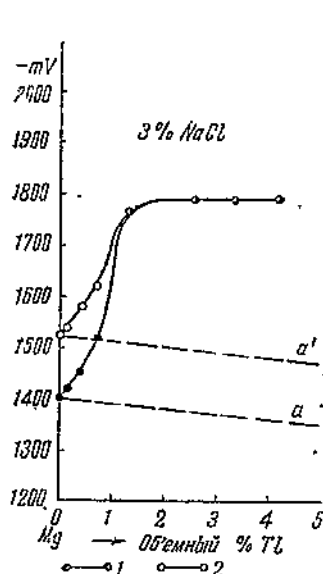
Примечание. Знак (+) означает, что фактор вызывает повышение потенциала, знак (-) — понижение потенциала.

Фиг. 98. Основные типы зависимости электродного потенциала твердого раствора от состава и основные факторы, определяющие ход кривой (Акимов и Кларк)

Экспериментальные данные обнаруживают в ряде случаев и более сложную зависимость — кривые с максимумом и минимумом и кривые, пересекающие среднюю линию *a*. Очень мало случаев, когда кривая зависимости потенциала от состава совпадает или проходит очень близко к средней кривой *a*. Просмотр таблиц показывает, что большей частью тип кривой определяется самим твердым раствором. Однако можно найти ряд примеров, указывающих и на значительную роль электролита, когда одна и та же система твердых растворов может попасть в разные группы при изменении электролита. Например, система Mg—Ti в растворах 3%-ного NaCl, в 0.1N HCl и 1N MgSO₄ относится к типу 3 (фиг. 99), в растворе 0.1N NaOH — к типу 2 и в растворе 0.1N HNO₃ — к типу 1. Система Cu—Sn с зачисткой в растворах

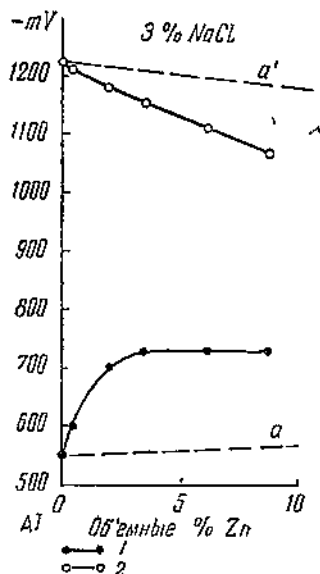
3%-ного NaCl 0.1N HNO₃ в 1N H₂SO₄ и 0.1N NaOH относится к типу 2, а в растворе 0.1N HCl — к типу 1.

Роль защитной пленки оказывается часто весьма значительной. Так, например, система Al—Mg в растворах 3%-ного NaCl, 0.1N HCl и 0.1N HNO₃ относится к типу 2' или 3', тогда как эта же система с зачисткой относится к типу 1'. Если зачистка сильно изменяет электродные потенциалы самих компонентов, что свойственно металлам групп А и переходной, то измерения с зачисткой и без зачистки характеризуют в сущности совершенно различные системы. На фиг. 100 изображены результаты измерения потенциалов твердых



Фиг. 99. Электродные потенциалы твердых растворов Mg—Tl в 3%-ном растворе NaCl (Акимов и Кларк)

1 — без зачистки, 2 — с зачисткой;
 ϵ_{Tl}^0 без зачистки — 440 мВ; ϵ_{Tl}^0 с зачисткой — 500 мВ



Фиг. 100. Электродные потенциалы твердых растворов Al—Zn в 3%-ном растворе NaCl (Акимов и Кларк)

1 — без зачистки, 2 — с зачисткой;
 ϵ_{Zn}^0 без зачистки — 760 мВ; ϵ_{Zn}^0 с зачисткой — 820 мВ

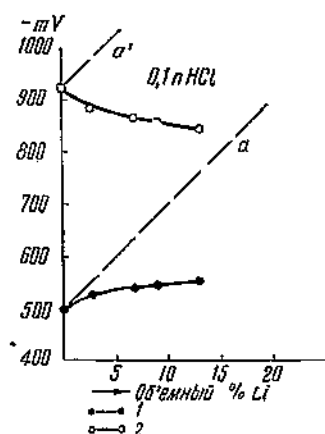
растворов Al—Zn в растворе 3%-ного NaCl. При измерениях без зачистки $\epsilon_{\text{Al}}^0 = -550$ мВ и $\epsilon_{\text{Zn}}^0 = -760$ мВ, т. е. $\epsilon_{\text{Al}}^0 > \epsilon_{\text{Zn}}^0$, и эти твердые растворы относятся к группе с преобладающим катодным компонентом. Средняя прямая a поэтому поднимается по мере увеличения содержания Zn в сплаве. Экспериментальные данные показывают, что кривая для сплава Al—Zn (без зачистки) резко отличается от прямой a и поднимается сначала довольно круто в область отрицательных значений. Таким образом, эта система принадлежит к нормальному типу 3'. Измерения с зачисткой показывают, что потенциал алюминия разлагается при этом до $\epsilon_{\text{Al}}^0 = -1220$ мВ; потенциал же цинка ϵ_{Zn}^0 понижается значительно слабее, всего до -820 мВ. Теперь соотношения изменились и $\epsilon_{\text{Zn}}^0 > \epsilon_{\text{Al}}^0$, и система принадлежит к группе твердых растворов с преобладанием анодного компонента. Кривая для Al—Zn принадлежит к нормальному типу 1.

Меньше сказывается роль пленки для твердых растворов на основе Mg и Zn, поскольку и на чистых компонентах Mg и Zn в большинстве электролитов зачистка не оказывает существенного влияния на величину электродного потенциала.

На фиг. 101 изображен замечательный случай системы Al—Li. Несмотря на весьма отрицательный потенциал лития (-3000 мВ) и отсутствие защитных пленок на нем вследствие легкой растворимости LiOH в воде, вхождение Li в твердый раствор с Al приводит либо к слабому разблагораживанию (без зачистки), либо к повышению электродного потенциала (с зачисткой). Эти данные прямо говорят о том, что аномальное поведение Al—Li сплавов нельзя объяснить изменением свойств защитной пленки. Наиболее вероятно здесь обращение электрохимических свойств лития в твердом растворе.

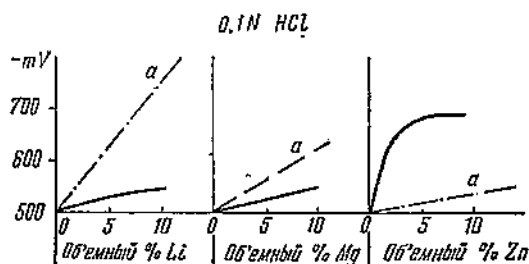
Если сравнивать влияние различных компонентов на потенциал твердого раствора, то даже в пределах одного типа не наблюдается какого-либо

соответствия между собственным потенциалом компонента и производимым им эффектом. На фиг. 102 показано влияние (без зачистки) трех компонентов Li, Mg и Zn на потенциал соответствующего твердого раствора с алюминием. Видно, что всего



Фиг. 101. Электродные потенциалы твердых растворов Al—Li в растворе 0,1 N HCl (Акимов и Кларк)

1 — без [зачистки], 2 — с зачисткой



Фиг. 102. Электродные потенциалы твердых растворов Al—Li, Al—Mg и Al—Zn (без зачистки) (Акимов и Кларк)

сильнее сдвигает потенциал твердого раствора в отрицательную сторону Zn и наименее Li. Это находится в обратном соотношении с значениями потенциалов трех этих металлов. Можно привести и многие другие примеры этого же рода.

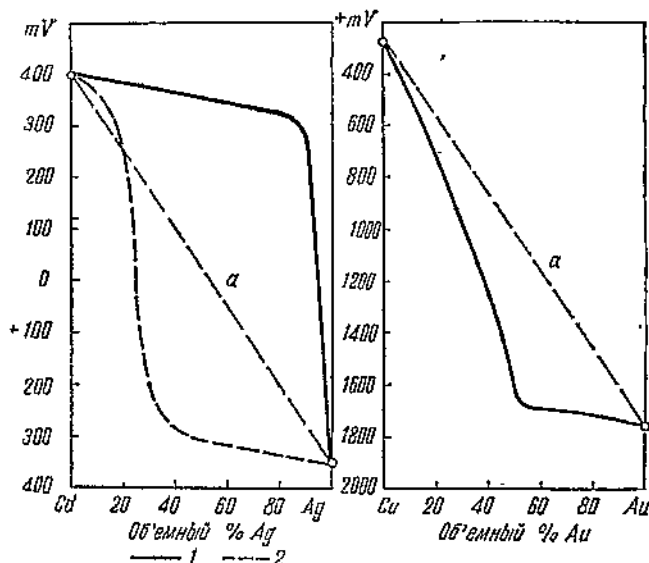
Мы располагаем гораздо более бедным материалом в отношении систем, дающих непрерывный ряд однородных твердых растворов.

На фиг. 103 изображены электродные потенциалы твердых растворов Cd—Ag в растворе 1N CdSO₄. Сплошная кривая, отвечающая начальным значениям потенциалов, показывает, что добавление серебра к кадмию медленно смещает потенциал в положительную сторону. Добавление кадмия к серебру, наоборот, вызывает быстрое разблагораживание сплава. Можно объяснить такую форму кривой преобладанием поляризации катодной составляющей твердого раствора. Однако по истечении некоторого времени кривая резко смещается в область положительных значений, и характер ее сильно изменяется (изображено в диаграмме пунктирной линией). Наиболее вероятное объяснение этого состоит, по видимому, в том, что главную роль начинает играть удаление атомов анодного компонента с поверхности сплава под действием раствора, и в связи с этим резкое усиление поляризации анодной составляющей.

На фиг. 104 приведена кривая электродных потенциалов для системы Cu—Au. Вся кривая расположена гораздо положительнее средней прямой *a*, форма кривой опять отвечает сильной поляризации анодной составляющей. Подобного же рода кривые наблюдаются и для ряда других непрерывных твердых растворов электроположительных металлов. Следует отметить, что часто (но не всегда) перелом кривой лежит около 50 объемных процентов:

Для системы	Cu—Pd в CuSO_4	53—58 объемн. %
» »	Ag—Pd » AgNO_3	49 »
» »	Cu—Au » CuSO_4	50 »
» »	Cd—Ag » CdSO_4	45—50 »

Перейдем теперь к вопросу об электродных потенциалах интерметаллических соединений. Можно ожидать, что закономерности здесь сходны с описанными уже для твердых растворов. Вероятно, роль деформации атомов



Фиг. 103. Электродные потенциалы твердых растворов Cd—Ag в растворе 1N CdSO_4
1 — начальные значения, 2 — конечные значения

Фиг. 104. Электродные потенциалы твердых растворов Cu—Au в растворе 1N CuSO_4

при образовании интерметаллических соединений и соответственного изменения свойств атомов металлов, а также роль энергии образования соединений при этом значительно больше, чем для твердых растворов. Мы располагаем, однако, еще весьма бедным экспериментальным материалом. Можно привести только значения электродных потенциалов интерметаллических соединений на основе алюминия, измеренные на монокристаллах [20] и потому более надежные, чем прежние данные (табл. 12).

Таблица 12
Электродные потенциалы интерметаллических соединений на основе алюминия в 3%-ном растворе NaOH (Акимов и Олешко)

Интерметаллическое соединение	Электродные потенциалы	
	через 5 мин.	через 10 мин.
CuAl_2	—0.372	—0.371
FeAl_3	—0.14	—0.209
MnAl_3	—0.18	—0.604
NiAl_3	—0.468	—0.467
Mg_2Si	—1.268	—1.023

Л и т е р а т у р а

1. Тамм, Основы теории электричества, I, 1932.
2. Герни, Ионы в астворах, 1938. Особенно главы IV, VIII, X и XVI.
3. Глестон, Электрохимия растворов, ОНТИ, 1936, гл. XIII, XIV, XV, XVI.
4. Гуггенгейм, Современная термодинамика, 1941. (Весьма строгое изложение теории обратимых электродных потенциалов на основе учения Гиббса).
5. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. Окисленное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах, N. Y. 1938. (Большой фактический материал по обратимым потенциалам).
6. Kremann — Müller, Electromotorische Kräfte, Электродвижущие силы, I и II Leipzig, 1930.
7. Kremann, Электрохимические свойства металлов и их сплавов, в книге Guertler's Metallographie, B. II. H. I, 1921.
8. Butler, Electrosurface, Электрокапиллярность, 1940. (Книга посвящена, главным образом, проблеме обратимых электродных потенциалов).
9. Adam, Physik and Chemistry of Surface, Физика и химия поверхности, Oxford (Изложение современной теории обратимых потенциалов).
10. Gatty a. Spooner, Electrode Potential Behaviour of Corroding Metals, Электродные потенциалы корродирующих металлов в водных растворах, Oxford, 1938 (Интересны, главным образом, теоретические данные о необратимых потенциалах).
11. Evans, Распределение и скорость коррозии металлов, T. Franklin Inst., 208, 45, 1929.
12. Brown a. Mears, Электрохимия коррозии, Trans. Am. Electrochem. Soc., 74, 495, 1938.
13. Фрумкин, Двойной слой в электрохимии, Усп. хим., IV, 1, 1935.
14. Фрумкин, Электродные потенциалы, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, т. I, 1940.
15. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией, ОНТИ, 1938. Гл. II. Электродный потенциал.
16. Акимов и Томашев, Теория многоэлектродных электрохимических систем. I. Потенциалы бинарных систем. Ж. физ. хим., V II, 623, 1936.
17. Кларк и Акимов, Необратимые электродные потенциалы металлов, Докл. АН СССР, 30, 798, 1941.
18. Акимов и Батраков, Электродные потенциалы меди, Ж. физ. хим., т. XIII, 1807, 1934.
19. Акимов и Кларк, Электродные потенциалы металлических твердых растворов. Известия АН СССР, отделение химических наук № 1; 1944; 3.
20. Акимов и Олешко, Исследование структурной коррозии алюминиевых сплавов, Тр. ВИАМ, № 18, 1934.

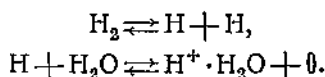
Глава IV

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Прежде чем перейти к рассмотрению интересующих нас процессов, необходимо напомнить некоторые положения из теории водородного и кислородного электрода и теории перенапряжения.

§ 1. Потенциал водородного и кислородного электрода

Потенциал водородного электрода определяется кинетическим равновесием на электродах:



Потенциал водородного электрода зависит как от концентрации водородных ионов (C_{H^+}) в растворе, так и от давления газообразного водорода (P_{H_2}), насыщающего инертный электрод (обычно платинированная платина).

Согласно уравнению Нернста для условия равновесия, потенциал водорода можно выразить:

$$\varepsilon_{\text{H}} = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}, \quad (45)$$

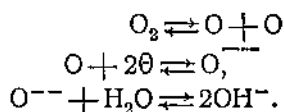
где C_{H^+} — концентрация водородных ионов, f_{H^+} — активность водорода в данных условиях, P_{H_2} — давление газообразного водорода; если принять, что ε_{H} при $C_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+} = 1$ и при $P_{\text{H}_2} = 1$ ат равно нулю, и если считать, что в области разбавленных растворов f_{H^+} близко к 1, то уравнение можно переписать в виде

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{H}^+}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}. \quad (46)$$

На фиг. 105 изображено изменение потенциала водорода в зависимости от pH для разных значений давления газообразного водорода.

Здесь rH обозначает отрицательное значение показателя давления водорода. Если показатель давления водорода равен 10^{-m} , то $m = rH$.

Потенциал кислородного электрода определяется равновесием на электроде:



Для вполне обратимого электрода (что практически не достижимо) можно согласно уравнению Нернста написать следующее выражение:

$$\varepsilon_0 = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{H}^+} + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2}, \quad (47)$$

где P_{O_2} — давление газообразного кислорода около инертного электрода.

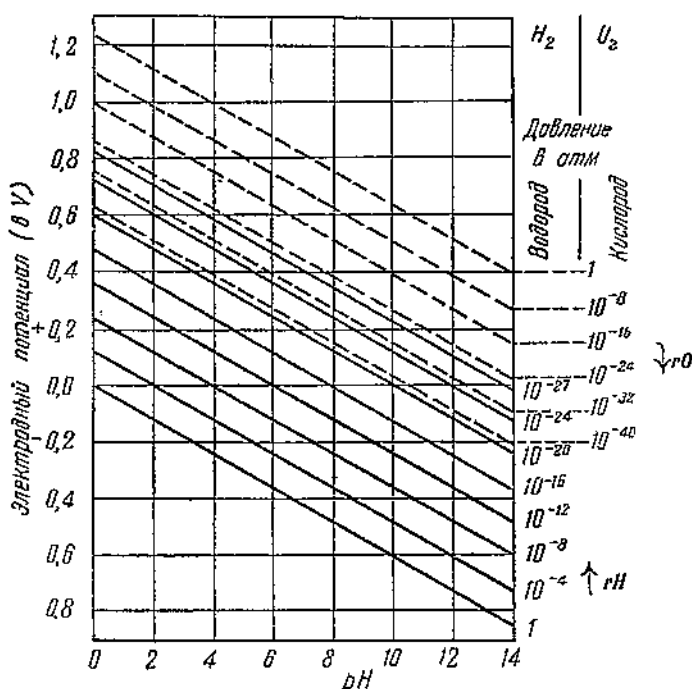
Чтобы не усложнять формулы, здесь, так же как и для водородного электрода, будем принимать активность ионов водорода равной единице.

Вычислено, что при нормальных условиях, т. е. при $C_{H^+}=1$, при $P_{O_2}=1$ и 25° потенциал обратимого кислородного электрода должен быть равен $+1.229$ V. Тогда для потенциала кислородного электрода можно написать:

$$e_0 = 1.229 + \frac{RT}{nF} \ln C_{H^+} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2}. \quad (48)$$

Понятно, если концентрация ионов водорода будет меньше 1 и давление кислорода меньше 1 ат, числовые значения второго и третьего членов уравнения (48) будут отрицательными.

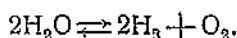
Зависимость потенциала кислородного электрода от pH и давления газообразного кислорода P_{O_2} также изображена на фиг. 105. Через rO на диа-



Фиг. 105. Диаграмма Кларка. Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от pH для разных давлений водорода и кислорода (Кларк)

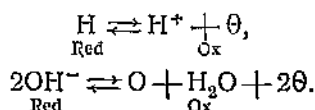
грамме обозначены отрицательные показатели для давления кислорода. Следует обратить внимание на то, что понижение давления газообразного водорода ведет к повышению потенциала водородного электрода, тогда как уменьшение давления кислорода понижает потенциал кислородного электрода.

Прямая для $rH=27$ на фиг. 105 соответствует потенциалу водорода (или кислорода) для воды в отсутствии как растворенного водорода, так и кислорода. В этом случае водород и кислород в воде будут получаться только за счет термической диссоциации воды:



Константа диссоциации этой реакции при комнатной температуре очень мала, и давление диссоциации соответствует приблизительно 10^{-27} ат водорода и $0,5 \cdot 10^{-27}$ ат кислорода при 25° . Значения rH выше 27 (или значения rO ниже 27) указывают на некоторое преобладание окислительной способности раствора; наоборот, значения rH ниже 27 (или значения rO выше 27) относятся к растворам с преобладанием восстановительных свойств. Таким образом, получается возможность с помощью показателя rH (или rO) количественно выразить окислительные (или, наоборот, восстановительные) свойства раствора по сравнению с чистой водой, освобожденной от кислорода и водорода.

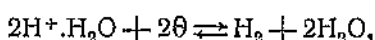
Нетрудно видеть, что и водородный и кислородный электроды представляют окислительно-восстановительную систему:



Для количественного выражения окислительной (или, наоборот, восстановительной) способности данной окислительно-восстановительной системы можно воспользоваться показателями rH или rO .

§ 2. Перенапряжение [1, 2, 3, 4, 5, 11, 19]

Конечная скорость какого-либо электрохимического процесса может быть достигнута только при конечном отклонении от состояния равновесия. Пусть, например, на инертном платиновом электроде имеет место равновесие между ионами и молекулами водорода

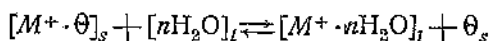


что отвечает уже известному нам равновесию на водородном электроде. В состоянии равновесия скорость разряда ионов водорода и скорость обратной реакции — образования ионов водорода из нейтральных молекул, равны. Понятно, что при этом нет никакого явления электрического тока, — платиновый электрод не нагружен током.

Состоянию равновесия соответствует некоторое определенное значение потенциала водородного электрода, зависящее в основном от концентрации водородных ионов и давления газообразного водорода.

Если на платиновый электрод наложить некоторую разность потенциалов, т. е. начать его поляризовать, то получится некоторое отклонение от равновесия. Тогда при катодной поляризации скорость разряда ионов водорода и образования нейтральных молекул будет больше скорости обратной реакции — образования ионов водорода; на электроде начнется образование газообразного водорода, а раствор около электрода будет становиться более щелочным за счет расходования водородных ионов электролита. При анодной поляризации скорость образования ионов из нейтральных молекул водорода будет превышать скорость разряда ионов, в результате будет происходить расходование газа (водорода) и повышение кислотности раствора около электрода. Как в случае катодной, так и анодной поляризации, через электрод будет течь ток, в точности эквивалентный скорости данного процесса на электроде, т. е. выделению водорода (при катодной поляризации) и образованию ионов водорода (при анодной поляризации). При этом, разумеется, значение равновесного потенциала уже не сохранится, будет новое значение потенциала, отвечающее новому неравновесному состоянию электрода.

Подобно этому и для любого активного в данных условиях электрода в растворе, содержащем собственные ионы, будет иметь место состояние равновесия



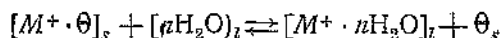
(где индекс s означает фазу металла и l — фазу раствора) и соответственно некоторое значение электродного потенциала $\epsilon_{M^+}^*$. При катодной поляризации на металле станет выделяться осадок металла, так как процесс разряда ионов будет превалировать над процессом перехода ионов в раствор. При анодной поляризации, наоборот, скорость процесса перехода ионов в раствор будет выше скорости обратного процесса разряда ионов. Результирующая скорость процесса будет и здесь эквивалентна проходящему через электрод току, а электродный потенциал приобретет новые числовые значения, отвечающие отклонению от состояния равновесия.

Если процесс идет с большой легкостью, иначе говоря с малым сопротивлением, то уже небольшое отклонение от состояния равновесия в данную сторону вызовет значительное преобладание соответствующего процесса над обратным; иными словами, при небольшом отклонении от состояния равновесия скорость результирующего процесса будет значительной. Наоборот, если процесс идет при большом сопротивлении, т. е. с трудом, то необходимы значительные отклонения от состояния равновесия, чтобы получить заметную скорость результирующего процесса. Все сказанное относится как к катодной, так и анодной поляризации. Если, например, переход ионов из металла в раствор происходит легко, то уже небольшое отклонение от состояния равновесия будет определять большую скорость процесса перехода ионов в раствор.

Разница между значением потенциала для электрода, через который течет ток, и равновесным значением потенциала для того же электрода в отсутствии тока в тех же условиях носит название перенапряжения.

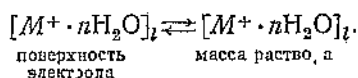
Таким образом, перенапряжение есть некоторая мера отклонения электродного процесса от состояния равновесия.

Даже такой простой процесс, как переход иона металла в раствор, оказывается на самом деле сложным, состоящим из нескольких сопряженных ступеней. Суммарный процесс

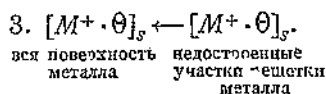


можно разложить по крайней мере на следующие две ступени:

1. а) При растворении металла: гидратация ионов и отрыв электрона;
- б) при выделении металла из раствора: разряд и дегидратация иона,
2. а) При растворении металла: диффузия гидратированного иона от поверхности металла в толщу раствора; б) при выделении металла из раствора: диффузия гидратированного иона из толщи раствора к поверхности металла.

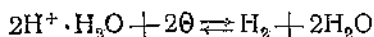


В случае катодного выделения металла к этим двум ступеням следует присоединить еще третью:



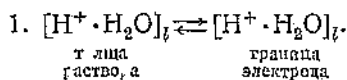
Этот процесс представляет поверхностную диффузию выделившихся на поверхности атомов металла к определенным еще не достроенным участкам решетки металла. Необходимость ввести еще и третью ступень суммарного процесса диктуется некоторыми закономерностями образования кристаллических осадков металлов при электролизе.

Общий процесс для водородного электрода:

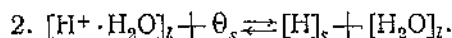


на самом деле состоит по крайней мере из четырех сопряженных процессов.

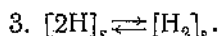
1. При катодной поляризации передвижение ионов водорода из раствора к поверхности электрода



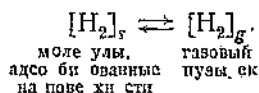
2. Собственно разряд иона и адсорбция атома водорода поверхностью металла:



3. Образование молекулы водорода из атомов на поверхности металла



4. Десорбция молекул водорода и образование пузырьков водорода.



Если процесс в целом находится в состоянии равновесия, то, очевидно, и все звенья процесса должны отвечать состоянию равновесия. Таким образом, для состояния равновесия скорости любого сопряженного процесса (слева направо и справа налево) должны быть равны между собой.

Если теперь создать разность потенциалов, т. е. поляризовать электрод и отклонить общий процесс от состояния равновесия, то возникает вопрос, что же происходит с отдельными сопряженными реакциями. Каждая из сопряженных реакций имеет, конечно, свое сопротивление. Поэтому при отклонении общего процесса от состояния равновесия на некоторую величину роль каждой из сопряженных реакций вообще не одинакова. Те сопряженные процессы, которые идут легко (с малым сопротивлением) и требуют малого отклонения от состояния равновесия для достижения значительных скоростей, очевидно, будут играть меньшую роль, нежели сопряженные процессы, идущие с трудом (с большим сопротивлением). Если в ряду сопряженных процессов один обладает значительно большим сопротивлением (а следовательно, и гораздо меньшей скоростью при одинаковом отклонении от состояния равновесия), чем все другие, то часто с достаточной степенью точности можно сказать, что этот процесс определяет отклонение общего процесса от состояния равновесия и, следовательно, именно этот процесс управляет общей скоростью всего процесса.

Выше уже было сказано, что отклонение потенциала от равновесного значения его при прохождении на электроде какого-то процесса с конечной скоростью, т. е. перенапряжение, есть некоторая мера скорости этого процесса. Иными словами, если установить вид функции, связывающей скорость процесса на электроде (пропорциональную току, проходящему через электрод)

с перенапряжением, то по значению потенциала электрода можно судить о скорости протекающего на электроде процесса. Характер функции может быть различным, в зависимости от того, какая именно сопряженная реакция определяет скорость всего процесса. Пусть, например, при катодном выделении водорода приток ионов водорода к поверхности катода (реакция 1), оказывается наиболее затрудненным сопряженным процессом. Для простоты предположим, что концентрация ионов водорода в растворе не особенно велика и в наличии имеется избыток постороннего электролита, так что ток переносится ионами этого постороннего электролита, и ионы водорода, можно считать, движутся к катоду только вследствие диффузии.

Обозначим коэффициент диффузии ионов водорода в этих условиях через D_{H^+} . Можно считать (об этом подробнее дальше), что диффузия происходит в тонком слое жидкости у катода толщиной δ ; вне этого слоя передвижение ионов осуществляется благодаря энергичной конвекции. Концентрацию ионов водорода в растворе обозначим $C_{H^+}(\text{раствор})$, а на границе у катода $C_{H^+}(\text{катод})$. Тогда, согласно обычному уравнению диффузии, можно написать:

$$V_{H_2} \cdot F = \frac{I_K}{S} = I_{D(K)} = F \cdot D_{H^+} \cdot \frac{C_{H^+}(\text{раствор}) - C_{H^+}(\text{катод})}{\delta}, \quad (49)$$

где V_{H_2} — скорость выделения водорода на катоде с 1 см^2 , F — константа Фарадея, S — площадь электрода в квадратных сантиметрах; I_K — сила тока, проходящего через катод, $I_{D(K)}$ — катодная плотность тока.

Перенапряжение $\eta = \epsilon_K - \epsilon_K^0$ в этом случае по уравнению Нернста будет равно:

$$\eta = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{C_{H^+}(\text{катод})}{C_{H^+}(\text{раствор})}. \quad (50)$$

Следует иметь в виду, что при катодной поляризации знак у η отрицательный. Преобразуем уравнение (50) следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln \frac{C_{H^+}(\text{катод})}{C_{H^+}(\text{раствор})} &= \frac{\eta F}{RT}; \\ e^{\frac{\eta F}{RT}} \cdot C_{H^+}(\text{раствор}) &= C_{H^+}(\text{катод}). \end{aligned} \quad (51)$$

Подставляя выражение (51) в уравнение (49), получим:

$$V_{H_2} \cdot F = \frac{I_K}{S} = I_{D(K)} = \frac{F \cdot D_{H^+}}{\delta} \cdot C_{H^+}(\text{раствор}) \cdot (1 - e^{\frac{\eta F}{RT}}). \quad (52)$$

При значительном отклонении процесса от состояния равновесия, когда $|\eta| > \frac{RT}{F}$, член $e^{\frac{\eta F}{RT}}$ станет очень малым по величине¹ и $I_{D(K)}$ примет постоянное значение, равное

$$\frac{F \cdot D_{H^+}}{\delta} \cdot C_{H^+}(\text{раствор}).$$

Таким образом, катодная плотность тока стремится при увеличении перенапряжения к некоторому предельному значению. На фиг. 106 изображена этого рода зависимость между $I_{D(K)}$ и η , т. е. катодная поляризационная

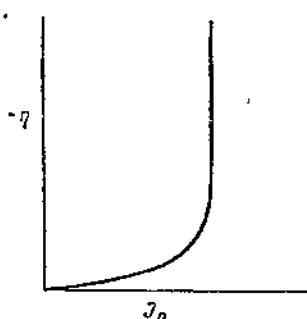
¹ Значение η отрицательное.

кривая при концентрационной поляризации. В этом случае и перенапряжение можно назвать концентрационным перенапряжением.

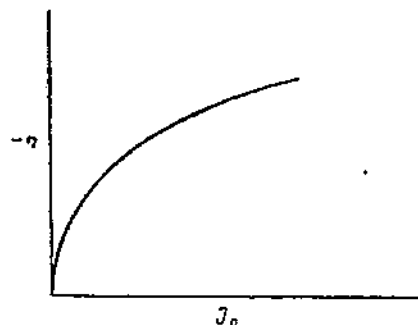
В растворе кислоты без постороннего электролита процесс осложняется тем, что ионы кислоты участвуют в переносе тока, т. е. движение ионов водорода происходит не только вследствие диффузии, но и под действием электрического поля. Зависимость между плотностью тока и перенапряжением выразится в этом случае таким уравнением:

$$I_D(x) = \frac{E \cdot D'_{H+}}{\delta \cdot n_X} C_{HX} \cdot (1 - e^{\frac{\eta F}{RT}}), \quad (53)$$

где D'_{H+} — коэффициент диффузии ионов водорода в растворе чистой кислоты, C_{HX} — концентрация кислоты HX , n_X — подвижность аниона.



Фиг. 106. Кривая концентрационной поляризации



Фиг. 107. Кривая разрядной поляризации

Если общую скорость процесса выделения водорода определяет сопряженная реакция разряда ионов водорода (реакция 2, стр. 108), то получается иной вид поляризационной кривой. Эрдей, Грунц и Фольмер показали, что в этом случае скорость процесса может быть выражена следующим образом:

$$I_D = F \cdot K_1 \left\{ e^{\frac{\alpha \cdot \eta F}{RT}} - e^{+\frac{(1-\alpha) \eta \cdot F}{RT}} \right\}, \quad (54)$$

где K_1 — коэффициент, зависящий, главным образом, от состава раствора, α — от 0 до 1 (по экспериментальным данным $\approx 1/2$; эта же величина теоретически рассчитана Герни). На фиг. 107 изображена зависимость, определяемая этим уравнением.

Выражение (54) станет более понятным, если вспомнить, что скорость химического процесса вообще зависит от энергии активации U таким образом:

$$V = K e^{-\frac{U}{RT}}.$$

Катодная поляризация — сообщение катоду более отрицательного значения, т. е. появление перенапряжения — облегчает разряд ионов водорода и затрудняет обратную реакцию перехода ионов водорода в раствор. Первый член в скобках выражения (54) будет представлять фактор скорости для процесса разряда водородных ионов, а второй член — для обратного процесса. При значительных перенапряжениях, когда $|\eta| \gg \frac{RT}{F}$, второй член в скобках выражения (54) станет весьма малым и тогда

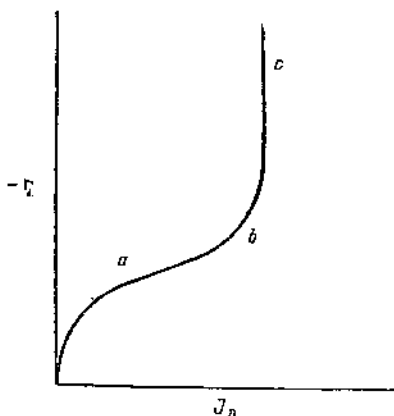
$$I_D = F K_1 \cdot e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}} \quad (55)$$

или в логарифмической форме

$$\lg I_D = -\alpha \frac{\eta}{2.3RT/F} + \lg(K_2 F). \quad (56)$$

Принимая во внимание, что при $25^\circ \frac{RT}{F} \approx 0.025 \text{ В}$ и что $\alpha = \frac{1}{2}$, получим из выражения (56), что при увеличении силы тока в 10 раз перенапряжение возрастает на $-2.3 \frac{RT}{F} = -0.116 \text{ В}$. Поляризационную кривую в данном случае мы назовем кривой при поляризации за счет замедленного разряда ионов или, короче, кривой при разрядной поляризации. Соответственно и перенапряжение можно назвать разрядным перенапряжением.

В ряде случаев, однако, могут встретиться условия, когда не одна какая-либо из сопряженных реакций определяет скорость общего процесса, а несколько. Тогда зависимость между скоростью процесса (или плотностью тока) и перенапряжением оказывается значительно более сложной. На фиг. 108 изображена, например, кривая для процесса, определяемого и разрядом ионов, и диффузией. При малых плотностях тока роль диффузии еще мала и скорость всего процесса зависит, главным образом, от скорости разряда ионов (участок кривой *a*); при значительных плотностях тока расходование ионов уже столь велико, что их приток, т. е. диффузия, определяет собою общую скорость процесса (участок кривой *c*). Между этими крайними пределами лежит промежуточная область (участок кривой *b*), где одновременно обе сопряженные реакции управляют скоростью процесса.



Фиг. 108. Кривая смешанной (разрядной и концентрационной) поляризации

Рассмотрим теперь отдельно перенапряжение водорода, т. е. перенапряжение, связанное с реакцией катодного восстановления иона водорода до молекулы водорода, и перенапряжение восстановления кислорода, т. е. катодного восстановления кислорода до иона гидроксид-иона.

Как мы уже знаем, потенциал катода, на котором разряжается водород в отсутствие окислителей (независимо от того, поляризуется ли катод от постороннего источника тока или за счет растворения анода в коррозионной паре), не соответствует потенциалу обратимого водородного электрода в данных условиях. Разница между значением потенциала катода и потенциалом обратимого водородного электрода в данных условиях носит название перенапряжение водорода η_H .

Если потенциал катода обозначим ε_K и потенциал равновесного водородного электрода ε_H , то

$$\eta_H = \varepsilon_H - \varepsilon_K. \quad (57)$$

Перенапряжение делает катод более отрицательным; поэтому, когда мы говорим, что перенапряжение растет, это значит, что потенциал катода понижается.

Перенапряжение водорода подчиняется следующим основным закономерностям.

1. Величина перенапряжения водорода зависит от материала катода.
2. Перенапряжение водорода повышается при увеличении плотности поляризующего тока. В области очень малых значений поляризующего тока (при-

мерно до 10^{-6} — 10^{-4} мА/см²) перенапряжение до достижения значения около 50 мВ линейно возрастает с плотностью тока, т. е.

$$\eta_H = K_1 I_D \quad (58)$$

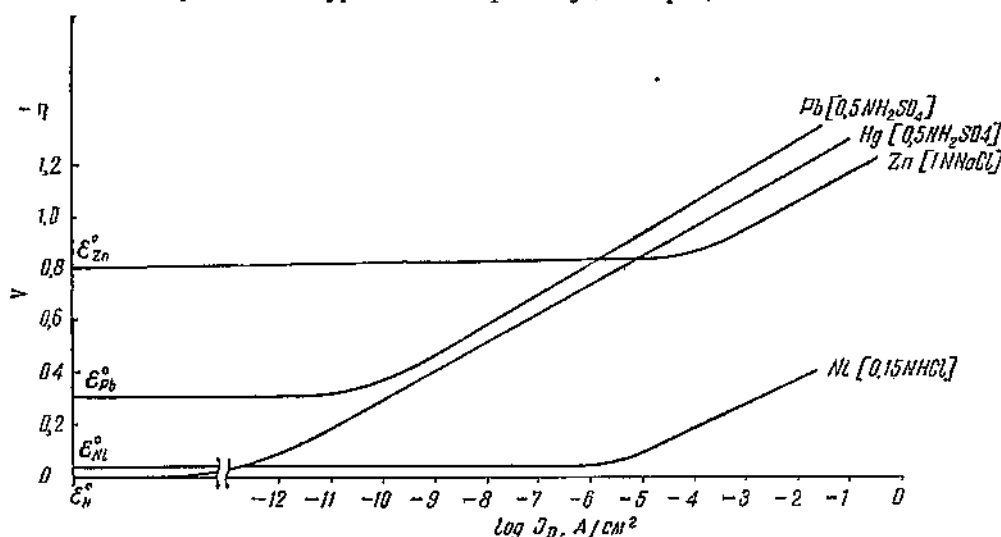
где I_D — плотность поляризующего тока, а K_1 — коэффициент пропорциональности.

При большей плотности поляризующего тока и при значении $\eta > 50$ мВ перенапряжение изменяется пропорционально логарифму плотности тока по уравнению Тафеля:

$$\eta_H = a + b \lg I_D \quad (59)$$

где a и b — константы.

Константа a обозначает просто величину перенапряжения при некоторой выбранной стандартной плотности тока, например 1 мА/см². Если плотность тока ниже соответствующей выбранному значению a , то, понятно, числовое значение второго члена уравнения Тафеля будет отрицательным.



Фиг. 109. Зависимость между плотностью тока и перенапряжением (ориентировочно)

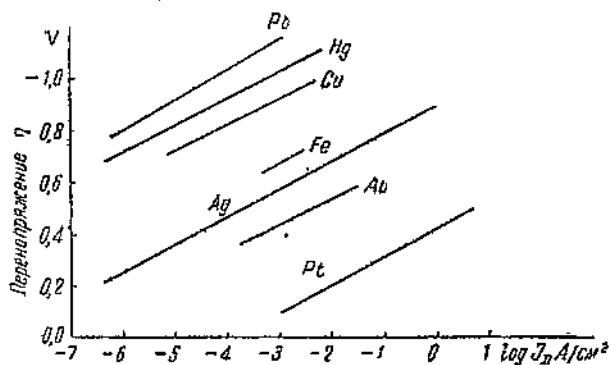
Константа b не зависит от природы металла и равна для всех металлов, примерно, 0,10—0,12. Нетрудно видеть, что экспериментально установленное уравнение Тафеля идентично с теоретически выведенным уравнением (56).

Схематически зависимость η_H от плотности тока изображена на фиг. 109. Если собственный потенциал катода в отсутствии тока ϵ_K^0 более положителен, чем потенциал водородного электрода в тех же условиях ($\epsilon_K^0 > \epsilon_H^0$), то при уменьшении плотности тока кривая из логарифмики перейдет в прямую и подойдет к значению водородного электрода в данных условиях. На фиг. 109 примером этого рода является кривая для Pt в $0,5N H_2SO_4$. Если же собственный потенциал катода ϵ_K^0 отрицательнее потенциала водородного электрода $\epsilon_K^0 < \epsilon_H^0$, то при уменьшении плотности тока кривая подойдет к значению собственного потенциала катода, как показано на фиг. 109 на кривых Pb в $0,5N H_2SO_4$, Zn в $1N NaCl$ и Ni в $0,15N HCl$.

В таблице (см. приложение) приведены значения перенапряжения водорода для разных металлов при различных плотностях тока, а на фиг. 110 представлена зависимость перенапряжения водорода для некоторых металлов от логарифма плотности тока ($\lg I_D$). Одинаковый наклон прямых на приведенной

диаграмме говорит о том, что величина коэффициента b действительно постоянна для большинства металлов. Из наклона прямых можно вычислить и значение коэффициента b . Это значение, как уже указано выше, близко к теоретическому ($2.2, 3 \frac{RT}{F} = 0.116$) и лежит для экспериментальных определений между 0.1 и 0.12. Весьма низкие значения перенапряжения водорода для платинированной платины связаны с тем, что истинная поверхность такого электрода во много раз (сотни и тысячи) больше соответственного гладкого электрода, и, следовательно, истинная плотность тока также получается во много раз меньше.

Постоянство и значение коэффициента b показывают, что перенапряжение водорода действительно определяется замедленным разрядом ионов водорода



Фиг. 110. Зависимость перенапряжения водорода на различных металлах от плотности тока (Долл)

Если бы величина перенапряжения была связана с другим сопряженным звеном общей цепи реакций, то величина коэффициента b должна была бы быть иная.

Следует отметить, что точные измерения перенапряжения водорода очень трудны. Результаты измерений в большой степени зависят от чистоты металлов и растворов.

3. Экспериментальные данные показывают, что перенапряжение водорода мало зависит от концентрации водородных ионов раствора. Теорию этого явления дал А. Н. Фрумкин. На величину перенапряжения большое влияние оказывают: природа растворителя, поверхностно активные вещества в растворе и присутствие некоторых поливалентных ионов, а также катионов, которые могут разряжаться на катоде. Присутствие окислителей, в частности кислорода, в растворе может тоже сильно влиять на результаты измерения.

4. При повышении температуры на 1° перенапряжение понижается, примерно, на 2 mV.

5. Давление, повидимому, не влияет на величину перенапряжения.

6. Перенапряжение на сплавах изучено еще весьма слабо. Перенапряжение на твердых растворах изменяется в одних случаях непрерывно, в других — резкими скачками. В эвтектических системах перенапряжение зависит, повидимому, не только от компонента с более низким перенапряжением, но также и от второго компонента.

При очень малых плотностях тока на катоде выделяется небольшое количество водорода, который удерживается у поверхности катода адсорбционными силами. Накопясь с течением времени, водород может медленно диффундировать от катода в металл и в раствор, причем в последнем случае водород через толщу раствора может совсем уйти в газовую фазу.

При более высоких плотностях тока водород будет выделяться на катоде в значительных количествах. В этом случае водород может пересытить поверхность катода, вместе с тем скорость диффузии еще может быть мала,

так что удаление водорода с катода путем диффузии не будет уравновешивать поступление водорода на катод за счет разряда ионов водорода. Тогда удаление водорода с катода начнется за счет образования пузырьков водорода. Достигнув некоторой величины, последние под действием гидростатической силы смогут преодолеть поверхностные силы и оторваться от поверхности катода. Величина образовавшихся пузырьков зависит, повидимому, от многих причин: характера металла, состояния поверхности, потенциала электрода, состава электролита, присутствия поверхностно активных веществ и др. Момент образования пузырьков водорода зависит не только от материала электродов и плотности тока, но и от ряда других условий.

Таким образом, освобождение катода от водорода, т. е. водородная деполяризация, возможно двумя путями. при очень малых плотностях тока вследствие диффузии водорода, при более значительных плотностях тока путем образования и удаления с поверхности пузырьков водорода.

Следует особенно подчеркнуть, что точки катода, на которых происходит разряд ионов водорода, отнюдь не совпадают с участками, на которых происходит образование пузырьков водорода.

В практических вопросах нас интересуют заметные скорости коррозии; поэтому, не забывая о возможности удаления водорода за счет диффузии при малых скоростях его образования на катоде, мы в области процессов с водородной деполяризацией будем встречаться преимущественно с удалением водорода от катодной поверхности в виде пузырьков газа.

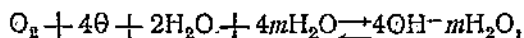
До недавнего времени величину перенапряжения водорода относили не к определенной плотности тока, а к моменту появления первых пузырьков водорода на катоде, что часто отвечает также „началу сво одного прохождения тока через раствор“. Полагали, что на кривой потенциал—плотность тока этот момент отмечается резким перегибом (точка перелома). Как показали более поздние и более точные исследования, кривая потенциал—плотность тока представляет логарифмику, перелом на кривой зависит от выбранного масштаба и потому не имеет физического смысла. Перенапряжение, соответствующее началу выделения пузырьков водорода, носит название „минимального перенапряжения“. Несмотря на некоторую устарелость этого понятия и известную его неопределенность, мы все же вынуждены пользоваться им, поскольку подавляющее большинство измерений сделано именно для „минимального перенапряжения“. Кроме того, в области коррозии эта величина, учитывая, однако, ее грубо приближенный характер, оказывается иногда полезной. В таблице, данной в приложении, приведены значения минимального перенапряжения согласно измерениям различных авторов.

Реальные значения перенапряжения водорода, которыми нам приходится пользоваться в области коррозии, часто не сходятся с табличными данными. Это объясняется тем, что обычно значения перенапряжения водорода получаются в возможно более чистых экспериментальных условиях, т. е. для очень чистых металлов и растворов, при определенном состоянии поверхности и т. д. В условиях же коррозии неизбежно присутствие в растворе посторонних ионов (кроме H^+ , примесей в технических металлах, возможно наличие пленки на поверхности катодных участков и других факторов, отклоняющих значение перенапряжения от „чистых условий“. Поэтому перенапряжение, которым нам приходится пользоваться, можно выразить в виде

$$\eta'_H = \eta_H + \Delta\eta_H$$

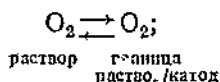
где η'_H — реальное перенапряжение, η_H — перенапряжение, измеренное в чистых условиях, $\Delta\eta_H$ — поправка на реальные условия.

Обратимся теперь к вопросу о перенапряжении кислорода на катоде. Процесс:

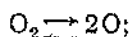


вероятно, можно представить себе-состоящим по крайней мере из следующих сопряженных реакций:

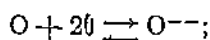
1) При катодной поляризации — диффузия кислорода из раствора к катоду:



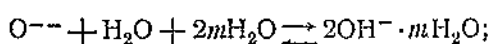
2) Адсорбция кислорода и распад молекулы на атомы:



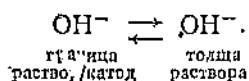
3) Собственно разряд:



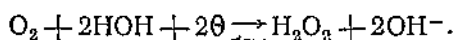
4) Образование иона гидроксила:



5) Передвижение ионов гидроксила от катода вглубь раствора:



Наряду с этими могут, повидимому, идти побочные реакции, например, образование перекиси водорода



Надо сказать, что вообще процесс катодного восстановления кислорода изучен гораздо менее, нежели процесс восстановления ионов водорода, и поэтому менее ясен.

Очевидно, согласно приведенному уже определению, перенапряжение восстановления кислорода (или перенапряжение ионизации кислорода) η_{O_2} будет равно

$$\eta_{\text{O}_2} = \varepsilon_K - \varepsilon_{\text{O}_2}^0,$$

где ε_K — потенциал катода и $\varepsilon_{\text{O}_2}^0$ — потенциал равновесного кислородного электрода в данных условиях (см. диаграмму Кларка в § 1 настоящей главы).

Как показали исследования, проведенные в самое последнее время, [17] зависимость перенапряжения от плотности тока для реакции восстановления кислорода тоже может быть выражена уравнением Тафеля (59), причем значение константы b также равно около 0.116.

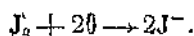
Значения перенапряжения для реакции катодного восстановления кислорода приведены в табл. 7 приложения.

Так же, как и для случая водородного перенапряжения, кривая перенапряжения при уменьшении плотности тока будет подходить к значению электродного потенциала катода в отсутствии тока в данных условиях.

Растворимость кислорода в электролитах невелика. При атмосферном давлении в соприкосновении с воздухом в воде получается, примерно, 0.0001 N раствор кислорода. Поэтому уже при сравнительно небольших плотностях тока кривая перенапряжения, определяемая разрядом $\text{O} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{O}^{--}$ (реакция 3), вследствие недостатка кислорода в растворе будет переходить

в кривую концентрационной поляризации. Таким образом, будет получаться катодная поляризационная кривая или кривая перенапряжения, аналогичная изображенной на фиг. 108.

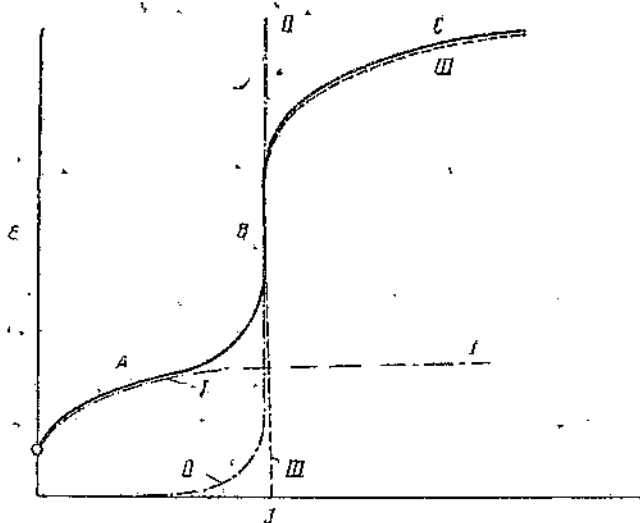
Если бы в растворе был не кислород, а какой-либо другой окислитель, например J в растворе KJ , то получилась бы сходная картина. В этом случае под восстанавливается до ион-иона по уравнению



Эта реакция также обладает некоторым значением перенапряжения в зависимости от условий. При таких плотностях тока, когда в растворе, прилегающем к электроду, уже не хватает иона на то, чтобы провести реакцию восстановления с соответствующей скоростью, кривая разрядной поляризации перейдет в кривую концентрационной поляризации.

§ 3. Диаграмма Эванса для реальных процессов

Для не слишком кислых растворов в присутствии кислорода воздуха кривая катодной поляризации имеет обычно вид сложной кривой, изобра-



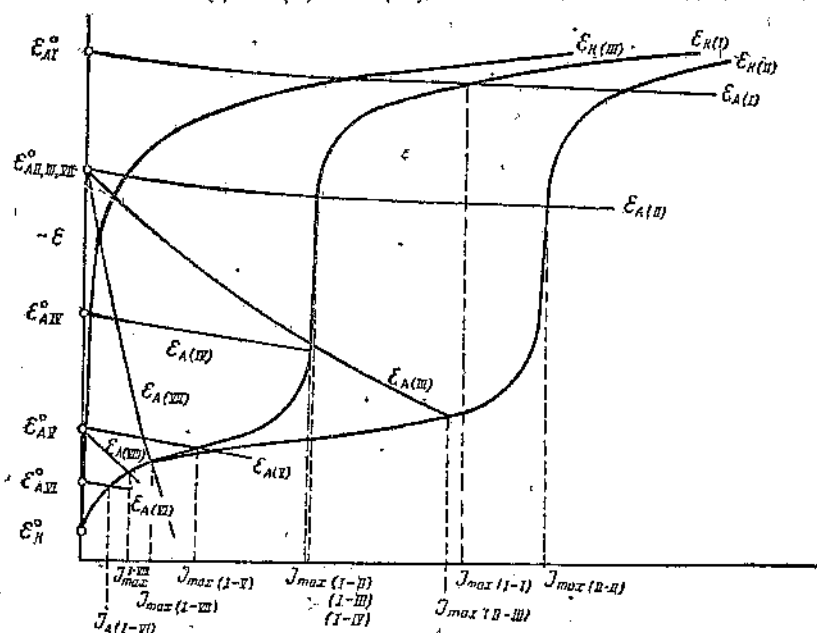
Фиг. III. Сложная кривая катодной поляризации. Элементарные кривые (по Томашеву)

I — перенапряжение восстановления кислорода, II — концентрационная поляризация (диффузия кислорода), III — перенапряжение водорода

женной на фиг. 111. Нижний участок кривой A определяется, главным образом, процессом восстановления кислорода на катоде; средняя часть кривой B связана с затруднением диффузии кислорода к катоду; верхняя часть кривой C соответствует процессу выделения водорода на катоде. Вся кривая в сущности представляет результат сложения элементарных поляризационных кривых I , II и III , отвечающих перечисленным выше процессам. Если бы концентрация кислорода в растворе была очень высока, то диффузионные явления не сказывались бы в заметной степени, и общая поляризационная кривая имела бы вид кривой I . Если бы в растворе была достаточно высокая концентрация водородных ионов, то поляризационная кривая в самом начале отвечала бы кривой перенапряжения водорода, т. е. кривой III , сдвинутой к началу координат.

Ряд весьма существенных закономерностей в области коррозионных процессов связан с этой именно сложной формой катодной поляризационной кривой. В подавляющем большинстве случаев кривая анодной поляризации может быть изображена в виде слабо изогнутой кривой или даже прямой. Тогда диаграмма Эванса для реальных процессов изобразится в виде пересечения сложной катодной кривой и простой анодной кривой.

Рассмотрим случаи, изображенные на фиг. 112. Здесь приведены три катодные кривые $\epsilon_K(I)$, $\epsilon_K(II)$ и $\epsilon_K(III)$, начинающиеся от одного и того же



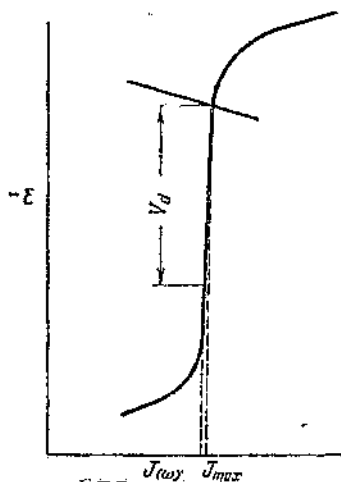
Фиг. 112. Диаграмма Эванса для различных типичных случаев отношения между катодной и анодной поляризационными кривыми (Акимов).

значения начального потенциала катода ϵ_K^0 . Кривая $\epsilon_K(I)$ представляет сложную катодную кривую для раствора с значением pH в пределах 5—9 в присутствии кислорода воздуха при умеренном перемешивании. Кривая $\epsilon_K(II)$ отвечает более интенсивному подводу кислорода к поверхности катода; это может быть, например, за счет более энергичного перемешивания. Кривая $\epsilon_K(III)$ относится к условиям почти полного отсутствия кислорода в растворе; поэтому сразу же от значения ϵ_K^0 кривая резко поднимается вверх, и участок А практически отсутствует. Анодные кривые изображены на фиг. 112 ($\epsilon_{A(I)}$, $\epsilon_{A(II)}$, $\epsilon_{A(III)}$ и т. д.) в виде слабо выгнутых кривых, близких к прямым.

Участок катодной кривой, на котором происходит пересечение ее с анодной кривой, будет, конечно, соответствовать характеру катодного процесса. Так, если пересечение произошло на участке А (фиг. 111), то это отвечает коррозионному процессу с кислородной деполяризацией, если на участке С, то преимущественную роль играет коррозия с водородной деполяризацией. Если пересечение катодной и анодной кривой произойдет на участке С, ближе к началу этого участка, то роль и водородной и кислородной деполяризации может быть вполне соизмерима.

Из фиг. 112 следует, что если начальный потенциал анода близок к значению начального потенциала катода, то в сложной катодной кривой коррозионный процесс будет соответствовать процессу с кислородной деполяриза-

цией, причем скорость его будет определяться разрядом на катоде (диаграмма $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(V)$). При более отрицательном аноде мы перейдем в область процессов с кислородной деполяризацией, скорость которых зависит от диффузии кислорода к катоду (диаграмма $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(V)$). Наконец, при достаточно отрицательном значении анода коррозионный процесс будет идти с водородной деполяризацией (диаграмма $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(I)$). Из построения следует также, что чем сильнее поляризуется анод, т. е. чем больше наклон анодной кривой, тем больше шансов, при прочих равных условиях, что коррозионный процесс будет отвечать участку А, т. е. кислородной деполяризации со скоростью, зависящей от скорости разряда на катоде (ср., напри-м.р., диаграммы $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(VI)$; $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(III)$ и $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(II)$).



Фиг. 113. Диаграмма, иллюстрирующая независимость коррозионного тока от электрического сопротивления коррозионной пары для процесса с кислородной деполяризацией (Акимов)

Следует обратить особое внимание на то, что если пересечение катодной и анодной кривых происходит на участках А или С сложной катодной кривой, то максимальная сила тока зависит как от значения начального потенциала анода при одном и том же наклоне анодных кривых, так и от наклона анодных кривых при одинаковом значении ϵ_A^0 (ср. например диаграммы $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(VI)$ и $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(V)$, а также $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(V)$ и $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(VII)$). Если же процесс определяется скоростью диффузии кислорода на катоде, т. е. отвечает участку В сложной катодной кривой, то в известных пределах ни значение начального потенциала анода, ни поляризация анода не влияют на величину максимального коррозионного тока (ср. диаграммы $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(II)$ и $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(IV)$; $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(II)$ и $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(III)$). Более того, в этом случае и изменение электрического сопротивления в широких пределах не должно влиять на величину коррозионного тока. Это следует из построения на фиг. 113. Здесь значения максимального коррозионного тока J_{max} (сопротивление очень

мало) и тока, соответствующего большому электрическому сопротивлению $J_{(\omega)}$ (большая разность потенциала V_d), вследствие крутого подъема ветви В катодной кривой весьма близки друг к другу.

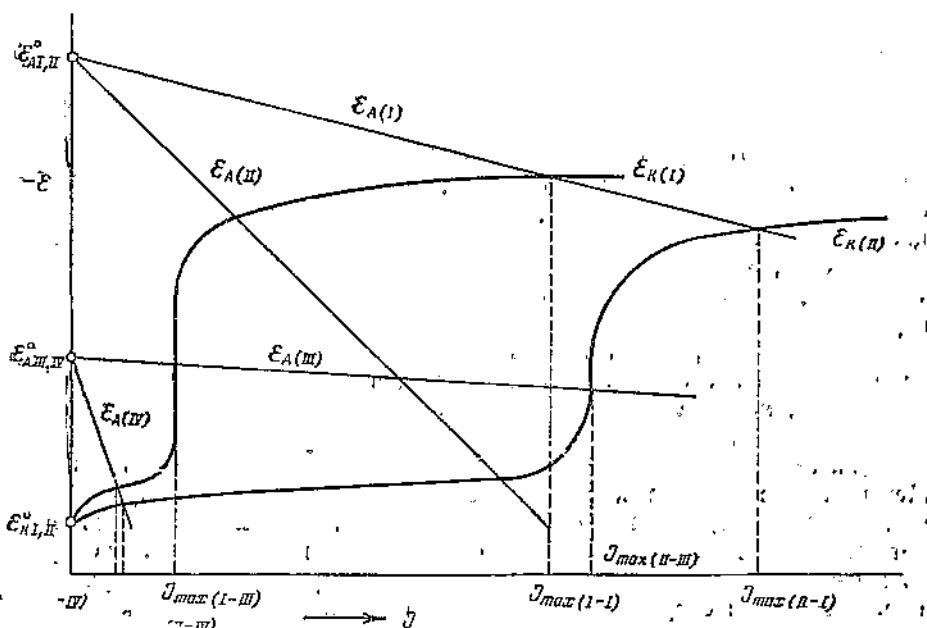
Уже из фиг. 112 следует, что форма катодной кривой оказывает весьма большое влияние на величину J_{max} . Чем энергичнее подвод кислорода к катоду, тем сильнее коррозионный ток (ср., например, J_{max} для диаграмм $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(III)$ и $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(IV)$, а также для $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(II)$ и $\epsilon_K(I) - \epsilon_A(III)$).

На фиг. 114 изображены две катодные кривые $\epsilon_K(I)$ и $\epsilon_K(I)$, отличающиеся тем, что первая соответствует в пять раз большей поляризации, например, вследствие разницы в площадях катодов. Из построения следует, что если коррозионный процесс соответствует участку катодной кривой А, то прямой пропорциональности между площадью и силой коррозионного тока быть не должно (см., например, $J_{max}(I-IV)$ и $J_{max}(II-IV)$). Это же относится и к процессам, соответствующим участку катодной кривой С, т. е. выделению водорода (ср. $J_{max}(I-II)$ и $J_{max}(II-I)$). Только в случае, если коррозионный процесс контролируется скоростью диффузии кислорода к катоду, т. е. отвечает участку катодной кривой В, сила тока прямо пропорциональна площади катода (ср. $J_{max}(I-III)$ и $J_{max}(II-III)$).

Из фиг. 114 следует также, что чем сильнее поляризация и (следовательно) чем круче поднимается вверх катодная кривая, тем, при прочих равных

условиях, больше шансов попасть в область процессов с водородной деполяризацией.

Итак, мы видим, что с формой сложной катодной кривой связан ряд важных закономерностей. В дальнейшем мы покажем, что все выводы из рассмотрения реальных диаграмм Эванса подтверждаются имеющимся экспериментальным материалом. Отметим еще, что в естественных условиях обычно,



Фиг. 114. Диаграмма Эванса для случая, когда площадь катода II в пять раз больше площади катода I (Акимов)

если коррозионный процесс идет с кислородной деполяризацией, он контролируется скоростью диффузии, т. е. отвечает участку кривой B; если же процесс идет с выделением водорода, то имеет место контроль за счет скорости самого разряда, т. е. процесс соответствует участку C. Гораздо реже в практических условиях приходится встречаться с контролем за счет скорости разряда в области процессов с кислородной деполяризацией и с контролем за счет скорости диффузии в области процессов с водородной деполяризацией.

§ 4. Электрохимическая пара с водородной деполяризацией

[6, 7, 8, 10, 12]

Изучение коррозионных процессов с водородной деполяризацией, как и многих других явлений в области коррозии, удобнее всего производить сначала на модели микроэлемента, т. е. обычной гальванической паре с поверхностью электродов, достаточной для того, чтобы можно было производить все электрохимические измерения.

Такой метод значительно облегчает рассмотрение вопроса, так как многие величины можно определить экспериментально, тогда как при рассмотрении работы микроэлементов можно судить о процессе только по некоторым косвенным данным; непосредственное измерение потенциалов анода и катода, а также внутреннего и внешнего сопротивления микроэлементов оказывается пока еще чрезвычайно трудным.

Метод моделей оправдал себя в области коррозии, но следует особенно подчеркнуть, что некритическое отношение к результатам исследования модели может привести к грубым ошибкам.

Конечно, работа микроэлементов сложнее, чем работа отдельной модели гальванического элемента, и поэтому просто переносить результаты, полученные при исследовании модели, на микроэлементы нельзя. Надо учитывать все особенности работы микроэлементов в связи с тем, что электроды имеют микроразмеры, что мы имеем здесь сложную многоэлектродную систему и что электроды непосредственно соприкасаются друг с другом.

Прежде всего, нужно выяснить, при наличии каких условий работает электрохимический элемент с выделением на катоде свободного водорода.

Вспомним, что при очень малых плотностях тока перенапряжение водорода очень мало. Тогда при наличии некоторой электрохимической гетерогенности основное условие работы электрохимической пары с водородной деполаризацией будет состоять в том, что потенциал анода ε_A должен быть более отрицателен, чем потенциал водородного электрода ε_H в данных условиях, т. е. при данной концентрации водородных ионов, давлении водорода, температуре и т. д.

Таким образом, если говорить о возможности выделения водорода на катоде, хотя бы и с очень малой скоростью, что отвечает очень малой плотности тока, можно совсем не принимать во внимание перенапряжение водорода на катоде.

Однако наше условие ничего не говорит о скорости процесса. Между тем, в области коррозии нас больше интересует не принципиальная возможность процесса, а его реальная скорость. Если коррозионный процесс хотя и возможен, но практически может идти лишь с весьма малой скоростью, то мы часто в состоянии пренебречь такими коррозионными потерями и считать металл или сооружение химически стойким.

Нам, следовательно, надо найти условия прохождения процесса коррозии с заданной минимальной скоростью, представляющей уже практический интерес.

Прежде всего условимся относительно величины такой скорости. Во многих случаях практически можно считать, что разрушение металла удельного веса 7—8 со скоростью до 0.1 г на 1 м² в час соответствует весьма устойчивому металлу. Если скорость увеличится в 10 раз, т. е. будет равна 1 г на 1 м² в час, металл еще удовлетворительно стоек, при скоростях выше 1 г на 1 м² в час следует считать металл химически мало стойким. Эти значения скорости коррозии, конечно, строго эквивалентны количеству водорода, выделяющегося на катоде, и плотности тока. Скорость коррозии 1 г на 1 м² в час соответствует приблизительно скорости выделения водорода, равной 1 см³ H₂ на 1 см² в день, и плотности тока 0.1 мА/см². При этих значениях и лежит приблизительно переход металла от химически устойчивого к неустойчивому состоянию. Конечно, выбранная граница носит условный характер и годится лишь как некоторая средняя. Требования к материалу в условиях эксплуатации, неравномерность коррозии и другие причины могут сильно смещать эту границу в ту или иную сторону. Нет никакого сомнения, что при скорости коррозии, равной 1 г на 1 м² в час или 0.1 мА/см², которую мы условно считаем границей между химической устойчивостью и неустойчивостью, приходится уже считаться с перенапряжением водорода. Тогда мы можем написать такое условие прохождения процесса с заданной скоростью:

$$\varepsilon_A < \varepsilon_H + \eta_{0,1} + \Delta\eta, \quad (60)$$

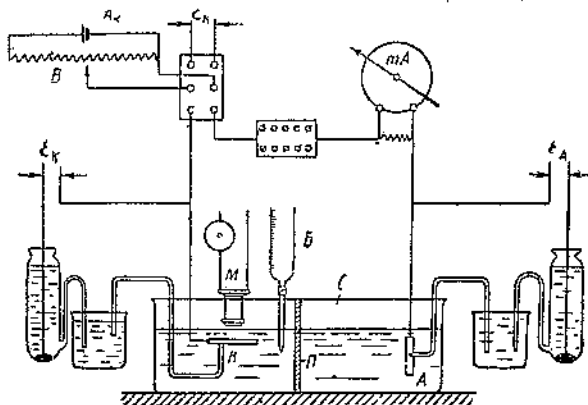
где $\eta_{0,1}$ — перенапряжение при плотности тока на катодном участке 0.1 мА/см² и $\Delta\eta$ — поправка к перенапряжению на реальные условия.

Можно это условие переписать и в несколько ином виде, раскрыв значение $\eta_{0.1}$ по уравнению Тафеля (59):

$$\epsilon_A < \epsilon_H + [a + b \lg J_D] + \Delta\eta,$$

где $J_D = 0.1 \text{ mA/cm}^2$.

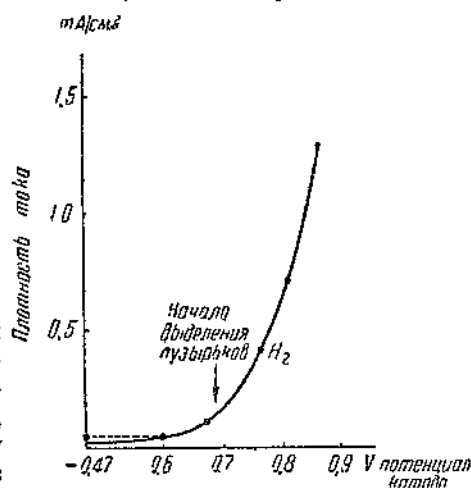
Следует отметить, что появление видимых пузырьков водорода на катоде часто соответствует плотности тока между 0,1 и 1 mA/cm^2 .



Фиг. 115. Установка для изучения процессов коррозии при поляризации катода (Акимова)

Обратимся теперь к следующему примеру. У нас имеется пара платина—кадмий (Pt—Cd) с примерно одинаковой площадью электродов. Пара помещена в нейтральный раствор Zn^{2+} и NaCl (фиг. 115). При помощи батареи A_K и потенциометра B можно поляризовать катод K и одновременно измерять силу тока в нашей паре, а также потенциалы анода и катода. С помощью микроскопа M можно точно отметить начало выделения пузырьков водорода на катоде.

В отсутствии кислорода в растворе и без поляризации катода будет происходить выделение водорода, так как условие $\epsilon_A < \epsilon_H$ выполняется, но скорость коррозии, а следовательно, и скорость выделения водорода будет мала, что соответствует весьма слабому току ($< 0.1 \text{ mA/cm}^2$) и отсутствию пузырьков водорода даже микроскопических размеров на катоде. При катодной поляризации платинового электрода потенциал его будет смещаться в отрицательную сторону, а вместе с тем будет

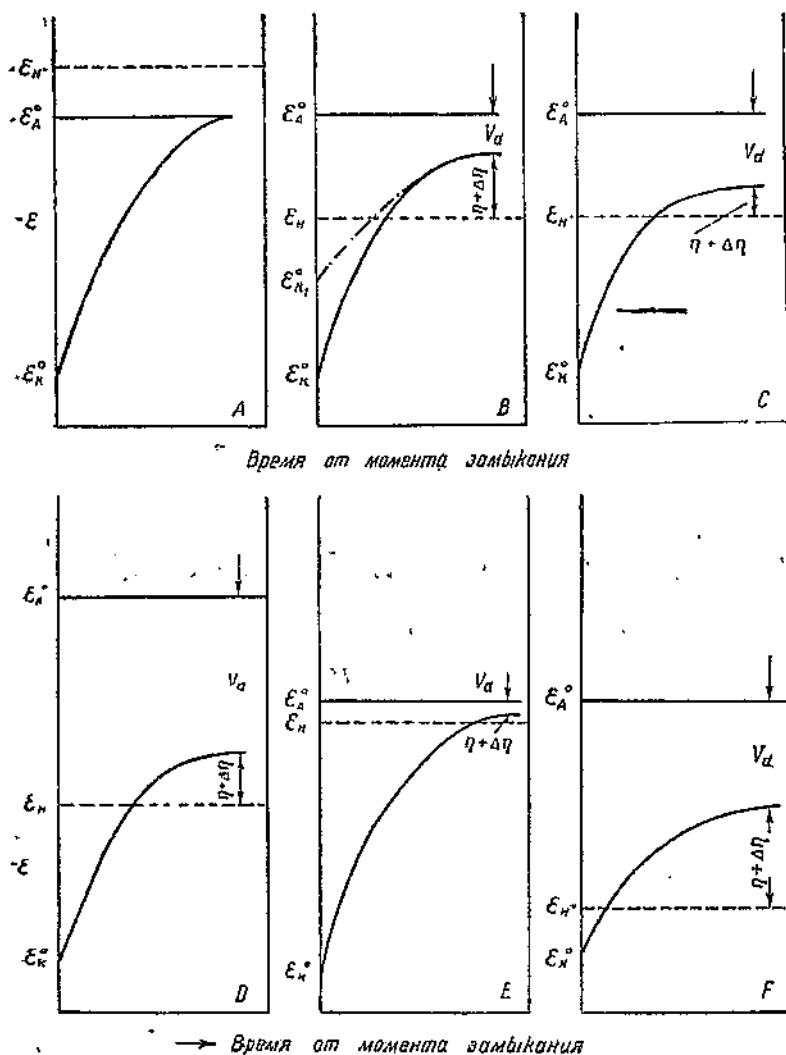


Фиг. 116. Изменение силы тока в паре Pt—Cd при поляризации от внешнего источника тока в зависимости от потенциала Pt (Акимова)

плавно возрастать и сила тока в паре. На фиг. 116 показаны результаты этого опыта. Из диаграммы следует, что плотность тока в 0.1 mA/cm^2 , соответствующая, согласно условию, переходу к опасной коррозии (малой химической стойкости), получается лишь при значительном сдвиге потенциала катода (от -0.47 до, примерно, -0.67 V). Приблизительно в этом же интервале значений плотности тока — около 0.1 mA/cm^2 — замечается появление пузырьков.

водорода на катодной поверхности. Измерения показали также, что потенциал анода изменяется при поляризации сравнительно мало — всего на 21—30 мВ.

Попробуем теперь рассмотреть, что же получается с электродом пары от момента замыкания до прихода к какому-то стационарному состоянию. Обозначим начальные значения потенциалов анода и катода через ϵ_A^0 и ϵ_K^0 . Остальные обозначения такие же, как и выше.



Фиг. 117. Изменение потенциалов пары после замыкания для различных случаев (Акимов)

Случай А. Основное условие (60) прохождения процесса коррозии с заданной минимальной скоростью $\epsilon_A < \epsilon_K$; $\epsilon_A \geq \epsilon_K$ не выполняется.

В этом случае от момента замыкания потенциал катода начнет изменяться и дойдет до значения потенциала анода, т. е. потенциалы анода и катода равны $\epsilon_A = \epsilon_K$. Если наша пара имеет какое-то, хотя бы и весьма малое значение электрического сопротивления, то при равенстве потенциалов анода и катода, т. е. при разности потенциалов, равной нулю, сила тока тоже будет равна нулю. Это значит, что и скорость коррозии будет равна нулю (фиг. 117А).

Для всех остальных ниже рассматриваемых случаев (от B до F) основное условие выполняется, т. е. $\epsilon_A < \epsilon_H$. Предполагаем также, что сопротивление пары во всех случаях остается постоянным. Тогда сила тока, а следовательно, и скорость коррозии, будет пропорциональна действующей разности потенциалов V_d .

Случаи B и C отличаются друг от друга только тем, что перенапряжение водорода на катоде в случае C меньше, чем в случае B . На фиг. 117, B показано также, что если взаимное расположение ϵ_A° и ϵ_H и перенапряжение не меняются, то изменение начального потенциала катода, например от положения ϵ_K° до $\epsilon_{K_1}^\circ$, не влияет на величину действующей разности потенциалов V_d .

Случай D отличается от случая C тем, что начальный потенциал анода ϵ_A° более отрицательный. Как следует из схемы, V_d при этом возрастет, хотя $\eta + \Delta\eta$ тоже несколько увеличится за счет большей плотности тока в соответствии с большим значением i_d .

Случаи E и F отличаются различным значением ϵ_H . В случае E потенциал водорода значительно более отрицательный, чем в случае C . В соответствии с этим, V_d сильно понизится. В случае F , наоборот, значение ϵ_H значительно положительнее, чем в случае C , и поэтому V_d возрастет, хотя возрастет также и перенапряжение по причине, о которой уже сказано для случая D .

Во всех приведенных выше случаях мы для простоты не учитываем изменения ϵ_A при замыкании пары. В области процессов с водородной деполаризацией часто потенциал анода изменяется при замыкании значительно слабее, чем потенциал кат. да.

В соответствии с законом Ома можно написать такое выражение для силы тока (или скорости коррозии $\frac{dK}{dt}$):

$$\frac{dK}{dt} = k_1 I = k_2 I_D = \frac{V_d}{\omega_{\text{общ.}}} = \frac{\epsilon_H - \epsilon_A}{\omega_{\text{общ.}}} = \frac{[\epsilon_H + \alpha + b \lg J_D + \Delta\eta] - \epsilon_A}{\omega_{\text{общ.}}}, \quad (61)$$

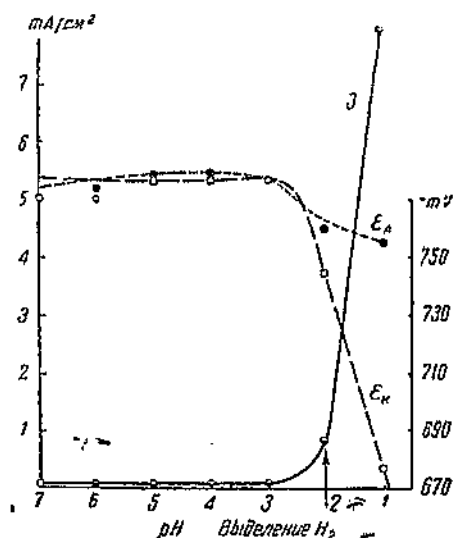
где k_1 и k_2 — коэффициенты пропорциональности, а $\omega_{\text{общ.}}$ — общее сопротивление пары. Это уравнение нельзя решить алгебраически, однако вполне возможно для определения интересующей нас величины I_D или $I = I_D \cdot F_K$ воспользоваться графическим построением, если только все остальные величины нам известны.

Выражение (61) показывает, что сила тока, а следовательно, и скорость коррозии при данном сопротивлении пары тем больше, чем положительнее значение ϵ_H , чем меньше перенапряжение, т. е. значение $\eta + \Delta\eta$, и чем более отрицательно значение потенциала анода. Если еще учесть изменение ϵ_A , то действующая разность потенциалов и сила тока будут тем больше, чем меньше поляризуется анод, т. е. чем меньше удаляется потенциал анода от начального значения ϵ_A° при работе пары.

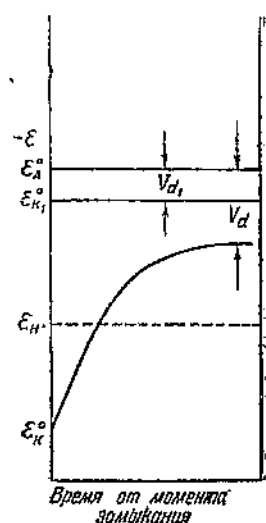
В качестве примера рассмотрим еще один эксперимент, опять с парой платина — кадмий в растворе 3%-ного NaCl . Но теперь мы в раствор начнем подбавлять кислоту, т. е. увеличивать концентрацию водородных ионов; при этом никакой поляризации от внешнего источника тока производить не будем (фиг. 118). По оси абсцисс здесь отложены значения pH , а по оси ординат значения плотности тока пары и потенциалов катода и анода. Оказывается, что, примерно до $\text{pH} = 3$, процесс коррозии идет чрезвычайно медленно и сила тока не превышает начальных значений для $\text{pH} = 7$, т. е. меньше 0.1 mA cm^2 . Примерно при $\text{pH} = 2$ начинается выделение водорода в виде пузырьков газа, ясно видимых в микроскоп. Эксперимент пока-

зывает, что потенциал катода изменяется очень мало до $\text{pH} = 3$. Ниже этого значения pH потенциал катода все быстрее и быстрее изменяется в положительную сторону. Потенциал анода также изменяется в положительную сторону, но значительно слабее. При увеличении концентрации водородных ионов становится более положительным ϵ_{H^+} и в соответствии с этим возрастает сила тока; при pH между 3—2 мы переходим из области относительной химической устойчивости в область химической неустойчивости.

Рассмотрим еще пример, показывающий значение перенапряжения водорода на катоде. Были исследованы пары типа $\text{Mg}—\text{M}$ в растворе 3%-ного



Фиг. 118. Изменение потенциалов анода и катода и силы тока системы $\text{Pt}—\text{Cd}$ в рас.воре 3% $\text{NaCl} + \text{HCl}$ в зависимости от pH раствора (Акимов)



Фиг. 119. Схема, поясняющая ограничивающую роль потенциала катода (ϵ_K) (Акимов)

NaCl . Контактный с магнием электрод M играл роль катода. Так как магний обладает весьма электроотрицательным потенциалом (в растворе 3%-ного NaCl $\epsilon_{\text{Mg}} = -1.4$ до -1.7V), то процесс шел с водородной деполаризацией.

Результаты опытов приведены в табл. 13. Как видно из этих данных, сила тока (а следовательно, и скорость разрушения анода, т. е. магния) стоит в связи со значениями перенапряжения: чем выше перенапряжение, тем слабее ток, и не связана с начальным электродным потенциалом катода и начальной разностью потенциалов. Так например, платина и ртуть в паре с магнием дают почти одинаковую разность потенциалов, тогда как сила тока пары $\text{Mg}—\text{Pt}$ почти в 700 раз больше, чем для пары $\text{Mg}—\text{Hg}$. Это объясняется весьма низким перенапряжением на Pt и очень большим на Hg .

Из всего вышесказанного как будто следует, что значение ϵ_K^0 , т. е. начального электродного потенциала катода, не играет никакой роли в процессах с водородной деполаризацией. Однако это совсем не так. Во-первых, значение ϵ_K^0 определяет разделение электродов пары на катод и анод. Если даже перенапряжение на электроде B и меньше, чем на электроде A , т. е. $\eta_B < \eta_A$, но $\epsilon_B^0 \leq \epsilon_A^0$, то, конечно, электрод B не может быть катодом. Во-вторых, если начальный потенциал катода лежит близко к потенциалу анода, то это может известным образом ограничивать V_d и, следовательно, силу тока в паре. Поясним это следующей схемой (фиг. 119). Если началь-

ный потенциал катода ϵ_K° , то действующая разность потенциалов будет равна V_d , если же начальный потенциал катода сместится к уровню ϵ_K° , то действующая разность потенциалов не может быть больше V_d . Чем больше сопротивление пары, тем значительнее может быть роль ϵ_K° как фактора, ограничивающего величину действующей разности потенциалов.

Таблица 13

Пары Mg—M в 3%-ном растворе NaCl
(по Квенигу и Костылеву)

Катод M	Среднее значение силы тока в паре Mg—M mA	Перенапряжение водорода на катоде η —V	Электродный потенциал ϵ_M V	Начальная разность потенциалов Mg—M V
Pt	67	0.1	+0.3	1.7
Ni	33	0.15—0.2	—0.0	1.4
Fe	30	0.2—0.3	—0.5	0.9
Al	28	0.2—0.3	—0.6	0.8
Cu	20	0.2—0.4	+0.0	1.4
Pb	12	0.4—0.7	—0.26	1.14
Zn	4	0.7	—0.83	0.57
Hg	0.1	0.78—0.8	+0.25	1.65

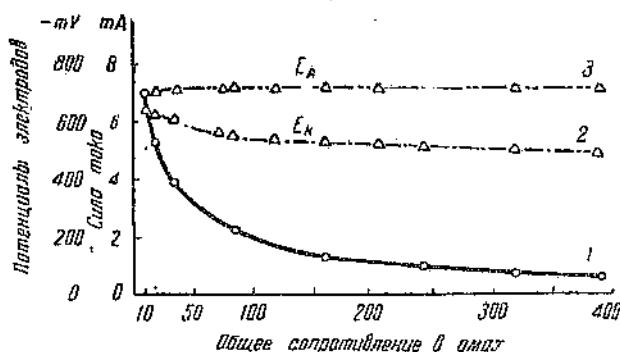
Примечание. Электродный потенциал Mg в 3%-ном растворе NaCl был равен —1.4V.

При разборе поведения пары с водородной деполяризацией мы, конечно, должны принимать во внимание и то обстоятельство, что в процессе работы состав раствора у электродов будет меняться. У катода, где происходит выделение водорода, раствор будет обедняться ионами водорода, т. е. будет становиться более щелочным (рН будет повышаться), тогда как слой раствора у анода будет обогащаться собственными ионами металла. Поэтому уже одно это обстоятельство делает работу пары в известном смысле непостоянной. Диффузия стремится выравнивать концентрацию у электродов в толще раствора. В еще меньшей степени будет сказываться разница в составе раствора у электродов и в массе раствора при наличии конвекции и перемешивании раствора. При процессах с водородной деполяризацией следует учитывать, что само выделение пузырьков газа производит некоторое перемешивание неподвижного слоя жидкости, прилегающего к катоду.

Рассмотрим теперь, как будет влиять на силу тока, а следовательно, и на скорость коррозии изменение электрического сопротивления пары с водородной деполяризацией. Если бы при увеличении сопротивления пары потенциалы анода и катода оставались неизменными, то мы, согласно закону Ома $I = \frac{\epsilon_K - \epsilon_A}{\omega}$, получили бы равностороннюю гиперболу. Однако уменьшение силы тока скажется на снижении поляризации электродов. В результате потенциал катода будет с увеличением сопротивления становиться более положительным, а потенциал анода — более отрицательным.

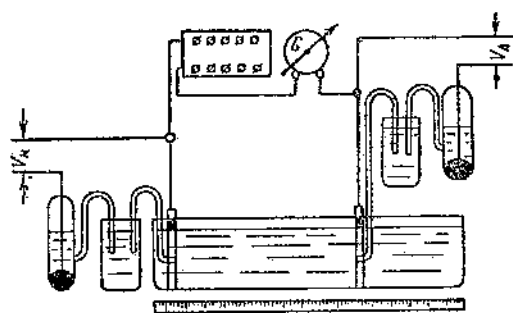
На фиг. 120 представлены кривые изменения I , ϵ_K и ϵ_A для пары Cu—Zn в растворе 0.1N HCl, в зависимости от сопротивления пары. Конечно, увеличение сопротивления пары сказывается одинаково, независимо от того, изменяется ли внешнее или внутреннее сопротивление. Однако здесь имеется следующая особенность. Внутреннее сопротивление мы можем изменять (оставляя все прочие факторы неизменными), раздвигая электроды, т. е.

увеличивая длину пути тока в электролите (фиг. 121). Если площади электродов одинаковы и если сечение электролита между ними тоже всюду оди-



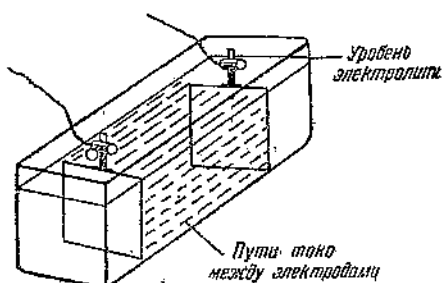
Фиг. 120. Изменение I , ε_A и ε_K в зависимости от изменения сопротивления от 11 до 391 Ω . Пара Cu—Zn в растворе 0,1N HCl. Площадь анода равна площади катода равна 3 см² (Акимов и Кларк)
1—сила тока (измеренная), 2—потенциал катода, 3—потенциал анода

наково и равно площади электродов, тогда, конечно, увеличение расстояния между электродами вызывает прямо пропорциональное увеличение сопротивления. В этом случае, все пути тока в электролите представляют прямые,

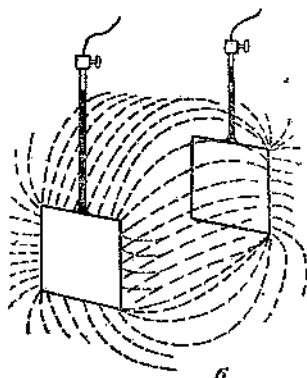


Фиг. 121. Установка для измерения I , ε_A и ε_K при изменении внутреннего сопротивления системы (Акимов и Кларк)

параллельные друг другу (фиг. 122, а). Но если сечение электролита больше площади электродов, то пути тока уже не будут прямыми; значительная часть тока будет переноситься изогнутыми путями (фиг. 122, б). В переносе тока будет участвовать больший объем раствора; следовательно, сопротивление его прохождению тока при таком же расстоянии между электродами будет значительно меньше. Чем более изогнуты пути тока, тем длиннее они



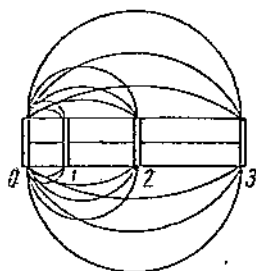
а



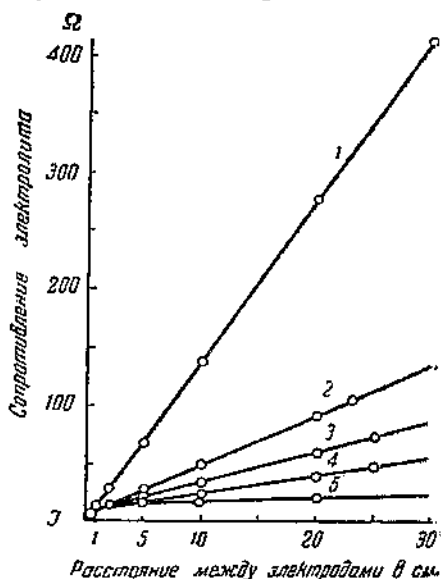
б

Фиг. 122. Пути тока между электродами в случаях:
(а) F электрода $= F$ сечения электролита, (б) F электрода $\ll F$ сечения электролита (Акимов)

по сравнению с прямым путем между электродами и тем менее эффективных. Поэтому при малых расстояниях между электродами и при больших электродах роль изогнутых путей тока меньше, чем при больших расстояниях и малых размерах электродов (фиг. 123). На фиг. 124 приведены результаты измерения сопротивления электролита между двумя электродами одинаковой площади, но при разном сечении электролита. Из этих данных видно, что если площадь электродов равна

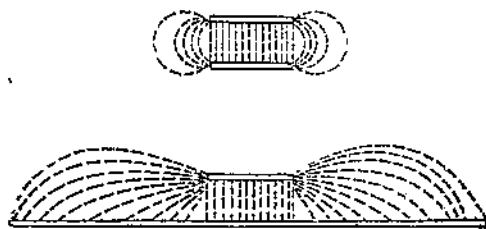


Фиг. 123. Возможные пути движения ионов между работающими анодом и катодом при одинаковых площадях электродов для разных расстояний между электродами (схематически) (Акимов)

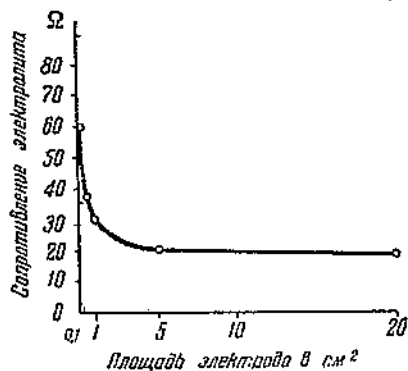


Фиг. 124. Сопротивление электролита (0.1 N HCl) между двумя медными электродами в сосудах различного сечения. Диаметр электродов — 2.0 см, диаметры сосудов: 1—2.0 см; 2—3.6 см; 3—4.5 см; 4—6.0 см; 5—30.0 см.

сечению электролита, то увеличение расстояния между электродами приводит к линейному увеличению сопротивления, но если сечение электролита больше площади электродов, то уже не получается линейного закона, — кривые идут значительно ниже. Для площади сечения электролита в 15 раз большей, чем площадь электродов (кривая 5), начиная от расстояния между электродами в 5 см,



Фиг. 125. Возможные пути движения ионов при одинаковой и разной площади электродов (Акимов)

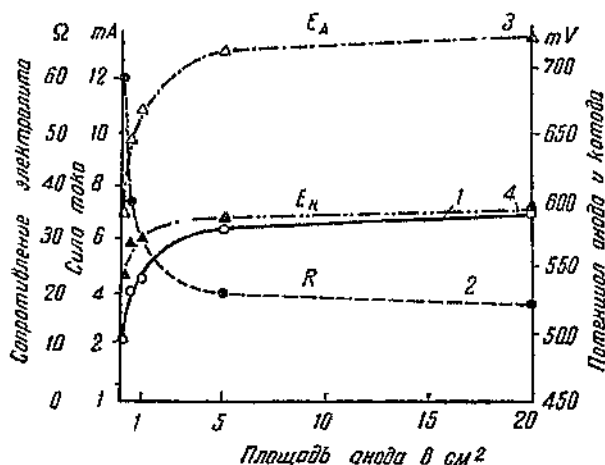


Фиг. 126. Внутреннее сопротивление системы в зависимости от изменения площади одного из электродов в 0.1 N HCl, F пост. электрода = 1 см² (Акимов и Кларк)

увеличение его почти не сказывается на увеличении сопротивления.

При изучении роли площади анода и катода в изменении сопротивления следует учитывать, что изменение площади любого электрода ведет за собой обязательно изменение внутреннего сопротивления. Из фиг. 125 следует,

что увеличение площади одного из электродов позволяет использовать для прохождения тока значительно больший объем электролита. Однако уменьшение сопротивления при все большем увеличении площади одного из электродов будет становиться слабее и слабее, так как получаются столь длинные пути тока, что они уже мало эффективны. На фиг. 126 изображено изменение внутреннего сопротивления между двумя электродами в растворе 0.1N HCl; один из электродов имеет постоянную площадь, равную 0.1 см², площадь другого электрода меняется. Эти данные показывают, что при



Фиг. 127. Изменение I , E_A , E_K и $R_{\text{внутр}}$ в зависимости от изменения площади анода для пары Cu—Zn в 0.1N HCl (Акимов и Кларк)

Площадь катода — 1 см². 1 — сила тока (измеренная); 2 — сопротивление электролита; 3 — потенциал анода; 4 — потенциал катода.

увеличении площади второго электрода сначала происходит резкое падение сопротивления; по мере дальнейшего увеличения площади, падение сопротивления становится значительно слабее.

Рассмотрим теперь влияние площади анода на силу тока в паре с водородной деполаризацией. Эксперименты дают зависимость, изображенную на фиг. 127. С увеличением площади анода в области очень малых величин анода происходит резкое повышение силы тока и, следовательно, скорости коррозии, а затем кривая идет параллельно оси абсцисс, т. е. дальнейшее увеличение площади анода уже не вызывает повышения силы тока.

Чем же объяснить такую форму кривой I на фиг. 127?

Изучение этого вопроса показало, что здесь играют роль два фактора: изменение потенциала анода и падение сопротивления при увеличении площади анода.

Из фиг. 127 видно, что потенциал катода меняется сравнительно слабо, тогда как потенциал анода меняется сильно, но только в левой части диаграммы, отвечающей сильному подъему кривой силы тока. Таким образом, можно сказать, что при очень маленькой площади анода имеет место очень сильная анодная поляризация, а потому и снижение разности потенциалов и силы тока.

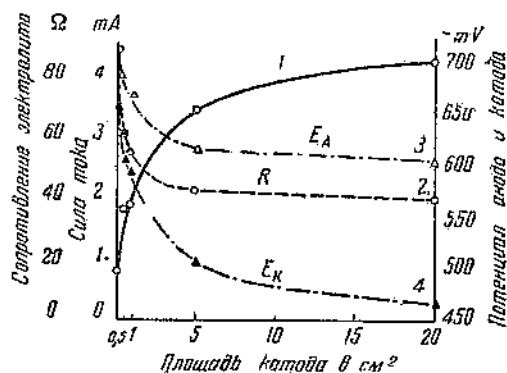
При увеличении площади анода, когда площадь анода становится равной или даже больше площади катода, анодная поляризация резко уменьшается и потенциал анода принимает постоянное значение независимо от площади анода. Из диаграммы видно, что и сопротивление заметно растет и тоже в области малых величин площади анода; таким образом, и понижение потенциала анода и уменьшение электрического сопротивления при увеличе-

нии площади анода действуют в одном направлении — увеличивают силу тока пары при переходе от малых площадей анода к площадям, соизмеримым с площадью катода.

Рассмотрим теперь, как будет влиять на силу тока площадь катода. Эксперименты показывают, что получается зависимость, подобная изображенной на фиг. 128.

Диаграмма на фиг. 128 показывает, что потенциал анода с увеличением площади катода меняется мало. Потенциал катода изменяется значительно сильнее (в положительную сторону). Таким образом, чем больше площадь катода, тем меньше поляризация, тем, следовательно, больше разность потенциалов и соответственно больше сила тока и тем сильнее коррозия — разрушение анодной площади. В сторону увеличения силы тока действует и уменьшение внутреннего сопротивления при увеличении катодной площади.

Мы предлагаем читателю самому сравнить экспериментальные данные, полученные на моделях, с выводами, сделанными при рассмотрении диаграммы Эванса в предыдущем параграфе, и убедиться, что для процессов с водородной деполяризацией имеется полное согласие между теорией и опытом.



Фиг. 128. Изменение I , ϵ_A , ϵ_K и $R_{\text{внутр}}$ в зависимости от изменения площади катода для пары $\text{Cu} - \text{Zn}$ в $0.1 N \text{ HCl}$ (Акимов и Кларк).

Площадь анода равна 1 см^2 , 1 — сила тока (измеренная), 2 — сопротивление электролита, 3 — потенциал анода, 4 — потенциал катода

§ 5. Электрохимическая пара с кислородной деполяризацией [14, 15, 16, 17]

Скорость коррозионных процессов с кислородной деполяризацией большей частью определяется скоростью диффузии кислорода к поверхности металла. Эта область коррозии чрезвычайно важна, так как сюда попадают такие практически важные процессы, как коррозия железа и стали в нейтральных соляных растворах, т. е. в пресной и морской воде, а также во влажном воздухе, коррозия цинка во многих нейтральных растворах, многочисленные случаи коррозии меди и т. д. Еще раз напомним, что для этого рода процессов катодные участки микроэлементов следует рассматривать как кислородные электроды, на которых идет процесс восстановления кислорода, т. е. взаимодействие атомов кислорода с электронами и водой с образованием ионов гидроксидов. Для этого процесса, так же как и для процесса разряда водорода на катоде, существует перенапряжение, аналогичное перенапряжению водорода. Можно назвать эту величину перенапряжением реакции восстановления кислорода¹. В большинстве практических случаев мы имеем в растворе концентрацию кислорода, которая соответствует растворимости кислорода в данном электролите.

Для процессов с кислородной деполяризацией чрезвычайно важно наличие и постоянное пополнение основного материала, необходимого для протекания катодного процесса, именно — кислорода. Понятно, что кислородный электрод может существовать только в присутствии кислорода, и лишь в такой

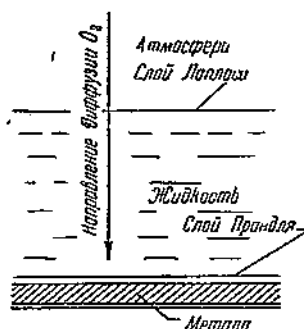
¹ Не смешивать с перенапряжением выделения кислорода из раствора на аноде при электролизе.

мере, в какой кислород, израсходованный на этот процесс, возобновляется, снова поступая к электроду.

Если представить себе, что в растворе имеется некоторый запас кислорода, но что в нашу систему кислород больше поступать не может (замкнутая система), то коррозионный процесс с кислородной деполяризацией может пройти ровно настолько, насколько велик запас кислорода в растворе; как только кислород полностью истощится, процесс коррозии должен прекратиться совсем.

Если металл находится в открытом сосуде, то кислород может поступать к катодным участкам путем диффузии из воздуха через раствор и процесс коррозии может протекать до полного разрушения металла.

Если в цепи сопряженных процессов коррозии процесс поступления кислорода к катоду является наиболее медленным, то общая скорость коррозии в основном определяется именно этой наиболее медленной ступенью. Таким образом, скорость поступления кислорода в раствор к поверхности металла



Фиг. 129. Схема диффузии кислорода из атмосферы к металлу

лимитирует собой общую скорость коррозионного процесса. Все факторы, увеличивающие доступ кислорода к металлу, будут увеличивать скорость коррозии и, наоборот, все факторы, замедляющие доступ кислорода к металлу, будут уменьшать скорость коррозии¹.

Рассмотрим теперь, от чего зависит скорость диффузии кислорода к металлу. Прежде всего отметим, что кислород к корродирующему металлу проходит довольно сложный путь (фиг. 129). Пусть для простоты образец металла расположен горизонтально. Кислородные молекулы из воздуха должны проделать следующий путь: пересечь границу атмосфера-жидкость (так называемый слой Лапласа), затем пройти толщу жидкости до поверхности металла. Наконец, молекулы кислорода должны преодолеть слой жидкости, тесно примыкающий к образцу (так называемый слой Прандля). Этот слой удерживается у металла адсорбционными силами и относительно неподвижен. Толщина слоя Прандля (называемого иногда также диффузионным) оказывается обычно небольшой, но этот слой весьма существенен в том отношении, что прохождение кислорода здесь особенно затруднено. В растворе кислород может продвигаться, помимо диффузии, вследствие перемешивания, под действием конвекционных токов жидкости, термических токов, токов жидкости, связанных с толчками, и т. д.; через слой Прандля кислород может пройти только диффузионным путем. Перемешивание уменьшает толщину слоя Прандля, и для перемешиваемых растворов можно считать эту величину лежащей в пределах 0.02—0.1 мм. Для неперемешиваемых растворов толщина слоя гораздо больше и может достигать 1 мм и выше. Перемешивание, следовательно, не только облегчает проход кислорода через всю толщу жидкости, но и ускоряет диффузию кислорода через слой Прандля за счет уменьшения его толщины.

Если на поверхности металла в результате первых этапов коррозии образуются продукты коррозии, то, понятно, кислород должен преодолеть еще и слой продуктов коррозии.

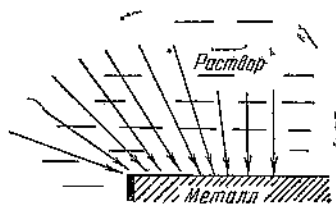
Таким образом, кислороду приходится преодолеть довольно сложный путь, причем наибольшим препятствием является неподвижный слой жидкости, удерживаемый у поверхности металла адсорбционными силами.

¹ Если только большое количество кислорода не переводит металл в пассивное состояние (см. гл. VI).

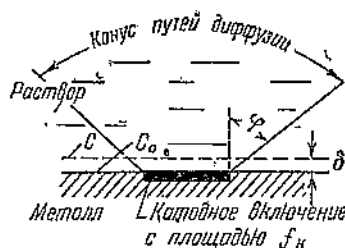
Если через D обозначить коэффициент диффузии, то этот коэффициент будет относиться, главным образом, к неподвижному жидкому слою у металла, в особенности, если прохождение кислорода через толщу жидкости облегчается вследствие перемешивания ее или конвекционных токов.

У края металлической пластинки пути диффузии кислорода будут направлены не только перпендикулярно поверхности; кислород может подходить к пластинке и сбоку (фиг. 130). Таким образом, используются все возможные пути диффузии.

Пусть на поверхности металла имеется катодный участок, который мы для простоты изобразим в виде круга. Схематически объем жидкости, через



Фиг. 130. Пути диффузии у края металлической пластинки (торец пластинки защищен) (по Томашеву)



Фиг. 131. Схема диффузии кислорода к катодному включению (по Томашеву)

который идет диффузия кислорода к катоду, можно представить в виде усеченного конуса с углом φ и толщиной слоя Прандля δ (фиг. 131). Скорость диффузии кислорода к катодному участку A_D будет зависеть от коэффициента диффузии D , разности концентраций кислорода $C - C_0$, площади включения f_K и толщины неподвижного слоя δ . Кроме того, если считать и с боковыми путями диффузии у границы катодного включения, нужно учесть и периметр включения, равный $\sqrt{\pi f_K}$.

Тогда для скорости диффузии можно написать следующее выражение:

$$A_D = D(C - C_0) \left[\sqrt{\pi f_K} \cdot \operatorname{tg} \varphi + \frac{f_K}{\delta} \right]. \quad (62)$$

Если считать, что сопротивление диффузии сосредоточено почти целиком в слое Прандля и сопротивлением диффузии в толще жидкости и в слое Лангмюра можно пренебречь, тогда разность концентраций кислорода будет относиться к концентрации на поверхности металла C_0 и к концентрации C на внешней границе неподвижного слоя (фиг. 131).

Чем выше концентрация кислорода в растворе и, следовательно, на границе неподвижного слоя C и чем ниже концентрация у металла C_0 , тем скорее идет диффузия.

Если катодные участки сравнительно велики, то, понятно, в этом случае суммарный периметр их вообще мал по сравнению с общей площадью, и мы можем пренебречь членом

$$\sqrt{\pi f_K} \cdot \operatorname{tg} \varphi$$

в уравнении (62). Тогда это уравнение примет вид:

$$A_D = D(C - C_0) \frac{f_K}{\delta}. \quad (63)$$

В том случае, когда имеется много катодных участков с малой площадью каждого, сумма их периметров будет велика по сравнению с общей площадью, и с этим членом в уравнении нельзя не считаться.

В предельном случае, когда площадь каждого катода очень мала, можно считать приближенно, что скорость диффузии зависит только от суммарного включения, т. е. пренебречь величиной $\frac{f_K}{\delta}$.

Если коррозионный процесс ограничен скоростью диффузии кислорода, то сила коррозионного тока в микроэлементах должна быть пропорциональна скорости диффузии.

На основании вышеприведенных соображений напомним уравнение для силы коррозионного тока в коррозионном элементе с катодной деполяризацией.

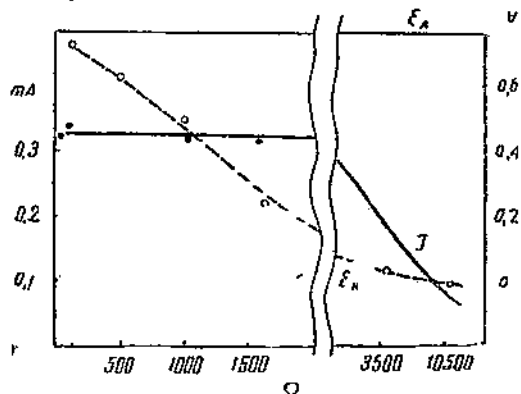
$$I = KD(C - C_0) \left[V \pi f_K \operatorname{tg} \varphi + \frac{f_K}{\delta} \right]. \quad (64)$$

Так же как и для процессов с водородной деполяризацией, мы можем написать условие для процесса с кислородной деполяризацией, идущего с некоторой определенной скоростью

$$\epsilon_A < \epsilon_{OX} - \eta', \quad (65)$$

т. е. потенциал анода должен быть ниже кислородного потенциала, уменьшенного на величину перенапряжения для реакции восстановления кислорода в данных условиях.

Перенапряжение для процесса восстановления кислорода, по видимому, так же зависит от плотности тока, как и водородное перенапряжение. Поэтому в нашем уравнении должно быть учтено перенапряжение при определенной плотности тока. Выбор плотности тока определяется той минималь-



Фиг. 132. Изменение силы тока I и потенциалов анода ϵ_A и катода ϵ_K в зависимости от сопротивления пары Cu—Zn в 3% растворе NaCl (Акимов, Вруцевич и Кларк)

ной скоростью коррозии, которой мы задаемся.

Большинство практически важных процессов коррозии протекает с „кислородным голоданием“, т. е. с недостатком кислорода у поверхности металла; при наличии кислорода катод мог бы использовать его в гораздо большем количестве, но кислород так медленно поступает за счет диффузии, что он весь используется на катодной поверхности и процесс определяется главным образом скоростью диффузии кислорода к катодным участкам. Это обстоятельство создает целый ряд своеобразных закономерностей.

Рассмотрим зависимость силы коррозионного тока (или скорости коррозии) от сопротивления коррозионной пары.

Вопрос относительно роли электрического сопротивления для пары с кислородной деполяризацией удобнее всего выяснить на модели, где мы можем изменять внешнее или внутреннее сопротивление и одновременно силу тока, а также потенциалы катода и анода. Результаты исследования с парой Cu—Zn в растворе 3%-ного NaCl приведены на фиг. 132.

По оси абсцисс откладываем общее сопротивление нашей пары, равное сумме внутреннего и внешнего сопротивления, а по оси ординат — силу тока, пропорциональную, как и всегда, скорости коррозии анода. Как показывает

исследование, в пределах от очень малых до очень больших сопротивлений наблюдается независимость силы тока от сопротивления пары, т. е. кривая для силы тока представляет горизонтальную линию; только при очень больших сопротивлениях сила тока начинает спадать по гиперболическому закону. Таким образом, наблюдается как бы кажущееся нарушение закона Ома.

Измерения потенциалов анода и катода показывают, что потенциал анода при изменении сопротивления остается практически постоянным, тогда как потенциал катода меняется чрезвычайно сильно. Оказывается, независимость силы тока от сопротивления связана с тем, что как только мы увеличиваем сопротивление пары, так соответственно изменяется в положительную сторону потенциал катода и увеличение разницы потенциалов как раз компенсирует увеличение сопротивления. Эта закономерность объясняется тем обстоятельством, что скорость притока кислорода к катодной поверхности является лимитирующим фактором, определяющим собой скорость всего процесса. Кислорода в растворе так мало, что как только он достигает поверхности катода, так сейчас же и используется, т. е. восстанавливается притекающими от анода электронами до иона гидроксила. Этот вывод мы уже получили при рассмотрении диаграммы Эванса для процесса с кислородной деполяризацией (§ 3 настоящей главы).

Только когда сопротивление становится очень большим и разность потенциалов достигает значения, близкого к начальной разности потенциалов, сила тока начинает уменьшаться. В этом случае потенциал катода уже не может изменяться в положительную сторону, так как значение его дошло до предела — начального значения электродного потенциала катода.

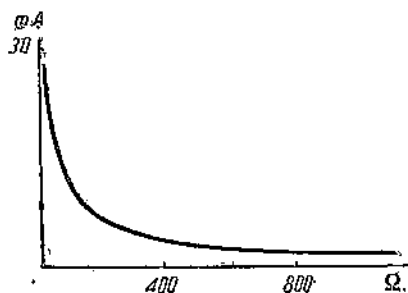
Можно поставить такой опыт. Введем в 3%-ный раствор NaCl 0.1% перекиси водорода, т. е. увеличим очень сильно количество окислителя. Известно, что H_2O_2 легко разлагается на поверхности металла с образованием активного кислорода. В этом случае приток окислителя к катоду не будет уже тормозить процесс; предположим, что теперь контролирующим фактором будет электрическое сопротивление. Тогда с увеличением сопротивления сила тока сразу будет изменяться по закону Ома, т. е. получится гиперболическая кривая (фиг. 133).

Вторым замечательным следствием из того факта, что общая скорость коррозионного процесса определяется поступлением кислорода к катодным участкам, является отсутствие зависимости силы тока и, следовательно, скорости коррозии в широких пределах от потенциала анода.

Был проделан такой опыт: измерена сила тока пар с медным катодом: анодами служили цинк, кадмий, свинец. Начальные потенциалы этих металлов довольно сильно отличались в растворе NaCl друг от друга:

$$e_{Zn} = -0.77V, \quad e_{Cd} = -0.53V, \quad e_{Pb} = -0.32V.$$

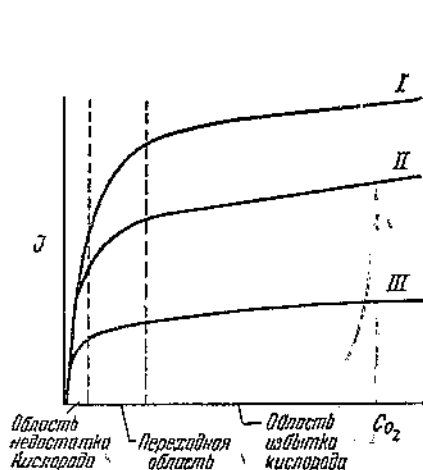
Результаты опыта показали, что, несмотря на разные значения начального потенциала анода, сила тока оказывается во всех парах почти одинаковой. Опять-таки эта закономерность объясняется тем, что при изменении материала анода мы не можем повлиять на скорость катодного процесса, которая связана с диффузией кислорода к катоду. И этот вывод был уже получен при рассмотрении типичных диаграмм Эванса для реальных процессов (§ 3).



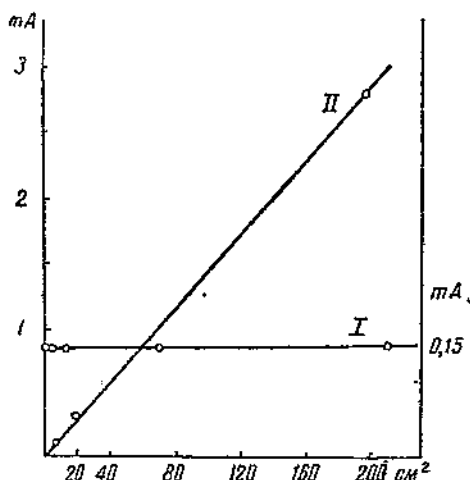
Фиг. 133. Изменение силы тока пары Cu — Zn в растворе 3% NaCl + 0.1% H_2O_2 в зависимости от сопротивления (Акимов, Вруцевич и Кларк)

Вопрос о влиянии материала катода на силу тока пары решается следующим образом. При недостатке кислорода в растворе, когда приток кислорода к катоду является лимитирующим фактором, материал катода не должен влиять на силу тока коррозионной пары и, следовательно, общую скорость коррозионного процесса. При избытке кислорода разница в скорости усвоения кислорода на катоде или, иначе говоря, разница в значениях перенапряжения для катодной реакции восстановления кислорода будет сказываться и сила тока будет зависеть от материала катода.

На фиг. 134 схематически изображено изменение силы тока коррозионной пары I в зависимости от концентрации кислорода в растворе. Сначала



Фиг. 134. Схематическое изображение зависимости силы тока пары от концентрации кислорода. Кривые I, II, III для разных катодов пары (Акимов)



Фиг. 135. Зависимость силы тока пары Cu—Zn в 30% растворе NaCl от площади анода (I) и от площади катода (II) (Акимов, Вруцевич и Кларк)

$I-F_K=1 \text{ см}^2$ (правая шкала), $II-F_A=1 \text{ см}^2$ (левая шкала)

с увеличением концентрации O_2 , сила тока резко возрастает, так как в этой области приток кислорода лимитирует общую скорость процесса. В этой области кривые для разных катодов (I, II, III) сливаются, т. е. для разных катодов наблюдается одинаковая сила тока и, следовательно, скорость коррозии. При достижении некоторой концентрации кислорода в растворе кривая начинает загнать вправо; эта область переходная, здесь уже начинает сказываться роль материала катода, хотя влияние концентрации кислорода еще весьма заметно. Наконец, дальше кривые будут идти лишь со слабым подъемом, обнаруживая, таким образом, практическую независимость силы тока от концентрации O_2 . В этой области материал катода будет влиять весьма сильно, так как теперь приток кислорода уже не лимитирует общей скорости процессов (разные кривые для разных катодов).

Наконец, важно выяснить, как влияют на силу тока площадь анода и площадь катода, т. е. вопрос, который мы уже рассматривали для процессов с водородной деполаризацией. И здесь наблюдаемые зависимости связаны с концентрацией кислорода в растворе.

Эксперименты, проведенные на моделях, показывают, что увеличение площади анода в очень широких пределах не влияет на силу тока. На диаграмме (фиг. 135) — (при постоянной площади катода) получается горизонтальная линия, указывающая на независимость силы тока и скорости коррозии от площади анода.

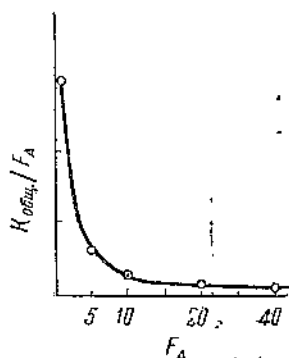
Надо, однако, заметить, что если с увеличением площади анода общая сила тока и общая скорость коррозии не возрастают, то относительная скорость коррозии или сила тока на единицу площади анода, конечно, будет изменяться соответственно увеличению площади анода.

Зависимость плотности тока I_A и относительной скорости разрушения анода $K_{\text{общ.}}/F_A$ от площади анода будет иметь вид, изображенный на кривой фиг. 136.

Независимость силы тока и скорости коррозии от площади анода тоже объясняется недостаточным притоком кислорода к катоду. Увеличивая поверхность анода, мы никак не вмешиваемся в процесс диффузии кислорода, а именно эта величина определяет общую скорость процесса. Другое дело, если мы увеличиваем площадь катода. Тогда пропорционально увеличивается количество кислорода, притекающего к катоду в единицу времени. Мы, следовательно, можем ожидать возрастания силы тока при увеличении площади катода. Экспериментальные данные целиком подтверждают такое предположение. На фиг. 135 изображены результаты опытов с парой $\text{Cu} - \text{Zn}$. Данные показывают, что при увеличении площади катода сила тока возрастает приблизительно по прямой.

При очень больших площадях катода зависимость имеет более сложный характер и уже не может быть выражена прямой. В § 3 влияние площади анода и катода для процессов с кислородной депполяризацией, контролируемых скоростью диффузии кислорода, было установлено теоретически из рассмотрения реальной диаграммы Эванса.

Наряду с процессами, идущими с кислородной депполяризацией, мы часто встречаемся с процессами, протекающими одновременно и за счет кислородной и водородной депполяризации, т. е. со смешанными процессами. Ряд практически важных процессов, например коррозия алюминия в нейтральных растворах, относится к числу смешанных процессов. Правда, большая часть коррозионного процесса идет в данном случае за счет кислородной депполяризации. Иногда можно встретиться со смешанными процессами, в которых и процесс с водородной депполяризацией и процесс с кислородной депполяризацией примерно играют равную роль. Наконец, и в процессах с водородной депполяризацией приходится иногда учитывать заметную роль кислородной депполяризации.



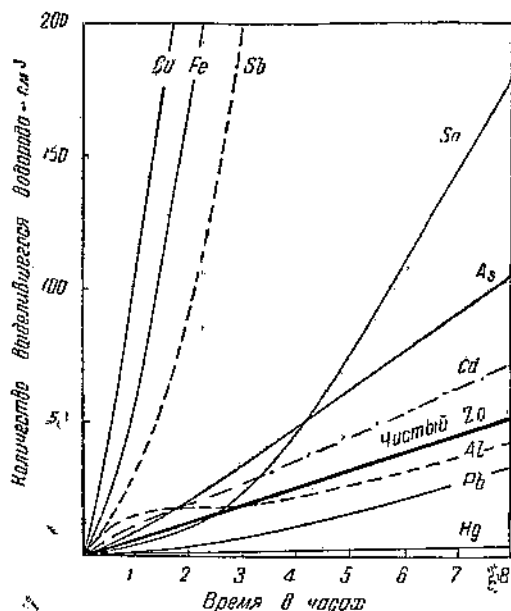
Фиг. 136. Зависимость относительной скорости коррозии от площади анода (Акимов, Вруцевич и Кларк)

§ 6. Теория микроэлементов [8, 10, 12, 14, 19, 20]

Многочисленные экспериментальные данные качественно подтверждают идею де ля Рива о микроэлементах как основе коррозионного процесса. Действительно, в большинстве случаев примеси в металлах, если только они могут в данных конкретных условиях образовать эффективные катодные участки, сильно ускорят коррозию. В первую очередь это относится к процессам с водородной депполяризацией. В случае коррозионных процессов с окислительной депполяризацией, как мы увидим дальше, дело обстоит сложнее, и установление роли микроэлементов часто представляет некоторые трудности.

Познакомимся теперь с некоторыми экспериментальными данными для коррозионных процессов с водородной депполяризацией. На фиг. 137 изображены результаты известной работы Вондрачек и Изаак-Кричко, относящиеся к влиянию примесей на коррозию цинка в серной кислоте. Эти авторы

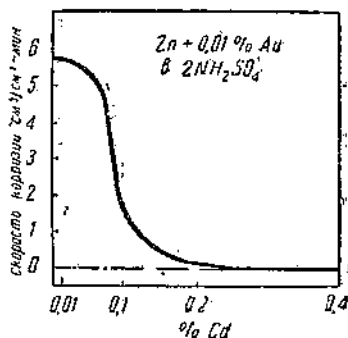
работали с не особенно чистым цинком, и поэтому примеси в исходном металле несколько усложняли картину. Из



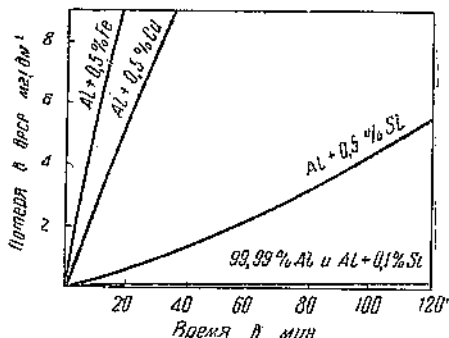
Фиг. 137. Влияние добавок разных металлов (10% каждого) на коррозию цинка в 0,5 N H_2SO_4 (Вондрачек и Изак-Кричко).

диаграммы следует, что особенно-сильное ускоряющее действие на растворение цинка в серной кислоте оказывают Cu, Fe, Sb. Значительно более слабо действуют Sn, As, Cd. Примеси Al, Pb, Hg не ускоряют, а замедляют ускорение цинка в H_2SO_4 . Относительно роли кадмия имеются противоречивые данные, вероятно связанные с различной чистотой исходного цинка в работах разных авторов. Если цинк загрязнен золотом, то скорость коррозии его очень сильно возрастает. Так, например, чистый цинк показывал скорость коррозии в 2N H_2SO_4 , равную $0.04 \text{ см}^3/\text{см}^2$ в 1 мин. (по выделению водорода). Этот же цинк с добавкой 0.01% Au корродирует со скоростью 5—6 $\text{см}^3/\text{см}^2$ в 1 мин. в той же кислоте. Если к загрязненному золотом цинку добавить кадмий, то скорость коррозии резко падает (фиг. 138). Это явление обусловлено, повидимому, тем, что

кадмий связывает золото в какие-то интерметаллические соединения, обладающие высоким перенапряжением. В силу этого эффективность катодных включений в цинке очень сильно падает и соответственно уменьшается ско-



Фиг. 138. Влияние добавки Cd на скорость растворения сплава $Zn + 0.01\% \text{ Au}$ в 2N H_2SO_4 . Скорость для чистого цинка в тех же условиях $0.04 \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$. (по Страуманису)



Фиг. 139. Влияние примесей в алюминии на скорость коррозии в 20% HCl (Кадо).

рость коррозии. Уже очень небольшое количество кадмия практически парализует вредное влияние примеси золота. Аналогично действует на загрязненный золотом цинк и добавка к цинку небольших количеств ртути.

На фиг. 139 приведены данные о влиянии примесей Fe, Cu, Si на коррозию алюминия в 20%-ной HCl. Диаграмма показывает, что примеси Fe и

Cu очень сильно повышают коррозию, тогда как Si действует значительно слабее. Более точные исследования были проведены в последнее время Страуманисом (табл. 14). Из этих данных можно видеть, что особенно сильно на коррозию алюминия в 2N HCl действуют примеси железа. Медь, хотя и сильно ускоряет коррозию алюминия, но требуется некоторое время, чтобы действие примеси проявилось в полной мере.

Таблица 14

Влияние примесей в алюминии на скорость коррозии
в 2N HCl
(по Страуманису)

Материал	Скорость коррозии по выделению H_2 , см ³ /см ² -час
Al 99.998%	0
Al 99.998% + 0.1% Fe	2
Al 91.998% + 0.5% Fe	200
Al 99.998% + 0.1% Cu	1.5—15
Al 99.998% + 1% Cu	10.5—150

Таблица 15

Влияние примесей в железе на скорость коррозии
в 1N HCl
(по Пальмаеру)

Материал	Скорость коррозии по выделению H_2 , см ³ /см ² -час
Серый чугун, 3.8% C, 1.3% Si . . .	8.7
Проволока железная, 0.11% C, 0.01% Si	1.1
Мягкое железо, отожженное в H_2 , 0.02% C, 0.01% Si	0.11
Электролитическое железо, отожжен- ное в H_2 , 0.01% C, 0.01% Si . . .	0.09

В табл. 15 показано влияние чистоты железа на скорость коррозии в 1N HCl. Обычное техническое железо с общей суммой примесей около 0.12% корродирует, примерно, в 10 раз быстрее, чем мягкое или электролитическое железо с суммой примесей 0.02—0.03%. В табл. 16 приведены результаты других исследований с железом. Здесь разница между загрязненным и чистым железом выступает еще резче.

Многочисленные результаты опытов и по другим металлам показывают, что в случае коррозионных процессов с водородной деполяризацией загрязнения большей частью резко понижают химическую стойкость металла. При этом, конечно, загрязнения должны образовать в металле эффективные катодные участки, т. е. участки с более положительным потенциалом и с более низким перенапряжением по сравнению с самим металлом в данных условиях.

Чрезвычайно заманчива идея количественной проверки теории микроэлементов. Если бы удалось рассчитать из электрохимических констант для металла и раствора скорость коррозии для каких-либо типичных металлов и затем экспериментально подтвердить правильность расчета, то это явилось

бы хорошей проверкой теории. Такая попытка была предпринята в начале нашего века Пальмаером, совместно с Эриксоном-Ауреном. Пальмаер исходил при этом из идеи де ля Рива о микроэлементах и воспользовался основными данными по электрохимии гальванических элементов, разработанными во второй половине XIX века.

Таблица 16

Скорость коррозии для разных сортов железа в HCl при 25°
и при перемешивании
(по Центнершверу и Страуманису)

Материал	Реагент	Скорость коррозии по выделению H ₂ через 3 ч. от начала опыта, см ³ /см ² -час
Железо техническое . .	4N HCl	6
" „Кальбаум“ . .	4N HCl	0.3
"	8N HCl	12
" карбонильное .	11.4N HCl (конц.)	0.18

Пусть на поверхности корродирующего в электролите металла имеется на каждом квадратном сантиметре n микроэлементов. Для каждого микроэлемента можно, согласно закону Ома, выразить силу тока i , исходя из разности потенциалов V и сопротивления микроэлемента ω

$$i = \frac{V}{\omega} \quad (66)$$

Сумма токов отдельных микроэлементов на 1 см² поверхности будет, очевидно:

$$\sum i = \frac{V}{\omega} \cdot n \quad (67)$$

Экспериментально определить сопротивление микроэлемента пока невозможно. Поэтому Пальмаер вводит новую величину — «емкость сопротивления» C , причем

$$\omega = \frac{C}{\kappa} \quad (68)$$

где κ — электропроводность электролита.

Можно сделать более понятной величину C , если принять во внимание, что

$$\omega = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{q} \quad (69)$$

где l — некоторый средний путь тока между электродами, q — некоторая средняя площадь сечения жидкости между электродами пары. Тогда:

$$C = \frac{l}{q} \quad (70)$$

Заменив в выражении (66) ω на его значение из выражения (68), получим:

$$i = V \cdot \frac{\kappa}{C} \quad (71)$$

$$\sum i = n \cdot V \cdot \frac{\kappa}{C} \quad (72)$$

Далее Пальмаер выражает разность потенциалов микроэлемента в виде разности между значением потенциала катода и анода. В качестве потенциала катода Пальмаер принимает сумму значений равновесного потенциала водорода в данных условиях ϵ_H и перенапряжения водорода на катоде η , в качестве потенциала анода — значение нормального электродного потенциала металла по Нернсту ϵ_M .

$$V = (\epsilon_H + \eta) - \epsilon_M, \quad (73)$$

отсюда сила тока для отдельного микроэлемента

$$i = [(\epsilon_H + \eta) - \epsilon_M] \cdot \frac{x}{C}, \quad (74)$$

и сила тока с 1 см² поверхности

$$\sum i = [(\epsilon_H + \eta) - \epsilon_M] \cdot \frac{x}{C} \cdot n. \quad (75)$$

Согласно закону Фарадея, можно от силы тока перейти и к скорости растворения металла, вводя некоторый коэффициент f , включающий константу Фарадея, значение атомного веса металла и валентность переходящих в раствор ионов металла:

$$K \text{ г/см}^2 \cdot \text{час} = f \sum i = f [(\epsilon_H + \eta) - \epsilon_M] \cdot \frac{x}{C} \cdot n. \quad (76)$$

Пальмаер полагал, что в его уравнении неизвестно лишь значение C . Это значение нельзя рассчитать и найти экспериментально. Однако можно определить значение C косвенным путем, если знать все величины (кроме C) в уравнении (76) и экспериментально определить значение x . Если далее считать, что значение C для данного металла не меняется при разных условиях, то, раз определив значение C вышеописанным путем, можно далее пользоваться этим значением для расчета скорости коррозии x в других случаях, т. е. в других средах, при других температурах и т. д.

Пальмаер и Эрикссон-Аурен испытали на цинке, содержащем свинец в качестве катодных включений, применимость своего уравнения. Величина C была определена из опыта с растворением цинка в 1N HCl. Скорость растворения цинка в HCl других концентраций и в растворах H₂SO₄ была вычислена, а затем проверена экспериментально. Оказалось, что вычисленные и экспериментальные данные довольно хорошо сходились друг с другом.

Формула Пальмаера в 1925—1930 гг. была подвергнута основательной критике, особенно со стороны латвийских ученых Центнершвера и Страумайса. Эти авторы показали, что формула Пальмаера не может быть верна и сходимость экспериментальных и расчетных значений представляет лишь случайное совпадение.

Прежде всего было установлено, что примесь свинца вовсе не создает эффективных катодных включений в цинке. Таким образом, скорость коррозии определяется вовсе не этими включениями, а какими-либо другими загрязнениями в металле. Между тем, в расчет скорости коррозии цинка Пальмаер вводил величину перенапряжения водорода на свинце. Уже одно это обстоятельство поставило под сомнение надежность расчета.

Далее, было показано, что уравнение Пальмаера не может быть правильным по следующим причинам.

1. Перенапряжение водорода на катоде будет зависеть от плотности тока на катоде микропары; между тем, в уравнении Пальмаера перенапряжение рассматривается как постоянная величина.

2. Потенциал анода микропары тоже нельзя считать равным нормальному потенциалу данного металла. Концентрация собственных ионов у поверхности металла может быть весьма различной, в зависимости от условий.

Кроме того, анодная поляризация, как показали измерения, изменяет потенциал анода в положительную сторону.

3. Внутреннее сопротивление микроэлемента также нельзя считать постоянным. В ходе коррозионного процесса изменяются состав раствора, площадь и расположение микроэлементов. Эти факторы будут изменять сопротивление микроэлемента.

4. Нельзя пользоваться значением C , определенным экспериментально в одних условиях, для вычисления скорости других коррозионных процессов.

Мы указали лишь главнейшие источники ошибок в уравнении Пальмаера. Таким образом, верным в этой формуле является только применение закона Ома и закона Фарадея к коррозионным процессам. Однако не следует умалять значения работы Пальмаера, так как для своего времени применение законов электрохимии в области коррозии металлов, конечно, было большим шагом вперед.

Страуманис предложил взамен формулы Пальмаера другое уравнение:

$$K^2 / \text{см}^2 \cdot \text{час} = f \cdot n \left(\frac{\varepsilon_K - \varepsilon_A}{\omega} \right). \quad (77)$$

Здесь величины n , ε_K , ε_A и ω нужно рассматривать как переменные. Конечно, формула Страуманиса не дает каких-либо возможностей для количественного расчета и представляет только математическую формулировку приложения законов Ома и Фарадея к коррозионным процессам.

В гл. III (§ 5, 7 и 8) уже были изложены основы современного учения о микроэлементах. Следует также иметь в виду, что само понятие о микроэлектродах теперь значительно расширилось и наряду с „классическими“ микроэлементами типа основа A —включения B столь же часто встречаются микроэлементы типа пленка—пора и микроэлементы с электродами из одного и того же металла, но в разном физическом состоянии (гл. II, § 6).

В сущности наиболее общим уравнением коррозионного процесса является наше уравнение (34)

$$I' = \frac{V^0}{iP + \omega} = \frac{\varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0}{P_K + P_A + \omega},$$

хотя следует помнить об его приближенном качественном характере, поскольку действительные логарифмические или еще более сложные зависимости заменены здесь простым линейным соотношением между потенциалом и силой тока.

Если на основании закона Фарадея при помощи коэффициента f перейти к скорости коррозии, т. е. к материальному расходу анодных участков времени, то получим следующее выражение:

$$\frac{dK}{dt} = \frac{f}{F_A} \cdot \frac{\varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0}{P_K - P_A + \omega}. \quad (78)$$

Для действительной логарифмической зависимости можно построить значительно более сложное выражение. Однако весьма сомнительно, можно ли им пользоваться для расчета, так как все равно ряд усложняющих дело обстоятельств остается неучтенным (отклонение реальных перенапряжений от измеренных в данных условиях, изменения в соотношении площадей анода и катода, изменение состава электролита у электродов, влияние продуктов коррозии и ряд других).

Во многих случаях коррозионных процессов с кислородной депполяризацией скорость коррозии почти не зависит от общей площади катодных участков. Это как будто находится в явном противоречии с теорией микроэлементов, а также с теми закономерностями, которые были установлены на моделях (§ 5).

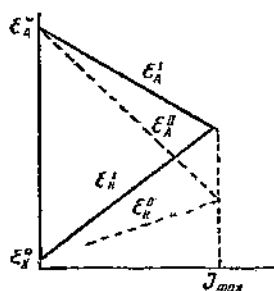
Так, например, исследования показали, что в нейтральных растворах в присутствии кислорода чистый и загрязненный цинк корродируют, примерно, с одинаковой скоростью. В азотной кислоте, где процесс идет с окислительной депполяризацией, чистый и загрязненный цинк также корродируют одинаково. Между тем, в кислотах, где цинк корродирует с водородной депполяризацией, скорости коррозии для чистого и загрязненного цинка отличаются в сотни раз. Это же относится к железу. В условиях коррозии с кислородной депполяризацией чистое железо и техническое железо, даже чугун, корродируют, примерно, с одной и той же скоростью. Понятно, что у загрязненного цинка гораздо больше катодных включений; то же и у загрязненного железа. Спрашивается, почему же в условиях кислородной депполяризации эта разница не проявляется так, как на модели, где увеличение площади катода вызывает и пропорциональное повышение силы коррозионного тока? Это противоречие создало мнение о том, что электрохимическая теория вообще применима только к процессам с водородной депполяризацией, процессы же, идущие с кислородной депполяризацией, представляют процессы чисто химические. Это мнение, однако, совсем не основательно.

На самом деле есть несколько причин, которые могут привести к тому, что закономерности, установленные на моделях, не проявляются в случае коррозии за счет микроэлементов.

Если коррозионный процесс идет так, что катодная и анодная поляризация играют, приблизительно, одинаковую роль, то изменение площади катода (и соответственное уменьшение анодной площади, так как для микроэлементов $F_A + F_K = \text{const.}$) может и не увеличить максимального коррозионного тока. Это наглядно можно представить на диаграмме Эванса (фиг. 140). Индексом *I* обозначены поляризационные кривые до увеличения площади катодных участков F_K , индексом *II* — кривые после увеличения F_K .

Другая причина указанного противоречия может заключаться в том, что катодные участки для процессов с водородной и кислородной депполяризацией могут быть совершенно разные. Если, скажем, в процессе коррозии с водородной депполяризацией включения цементита Fe_3C в железе могут играть роль катодных участков, то в случае процесса с кислородной депполяризацией вовсе не обязательно, чтобы участки цементита опять были катодными включениями. В последнем случае роль катодов могут играть не включения Fe_3C , а окисная защитная пленка на поверхности железа, которая сохраняется в нейтральном растворе. Следовательно, в одних процессах катодными включениями будут загрязнения одного рода, а в других — включения иного рода или защитные пленки на поверхности металла.

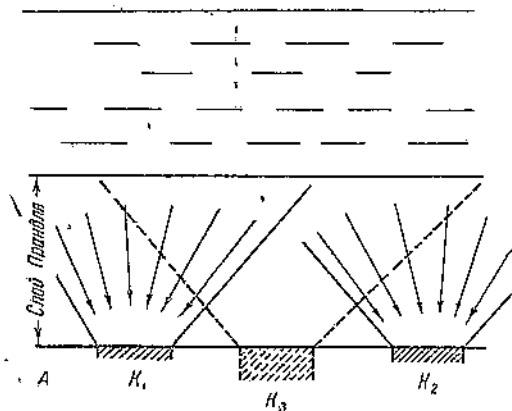
Есть, наконец, третья, очень существенная причина расхождений, открытая совсем недавно. Уже при малом числе катодных участков могут быть исчерпаны все возможности для диффузии кислорода, и дальнейшее увеличение числа катодных участков не увеличивает количества кислорода, притекающего к катодной поверхности в единицу времени. Сказанное поясняет нижеследующая схема (фиг. 141).



Фиг. 140. Диаграмма Эванса, показывающая, что максимальный коррозионный ток не меняется, если с увеличением F_K одновременно уменьшается F_A с соответственным изменением поляризации (Акимов)

Предположим, что на участке поверхности металла имеются два катодных включения K_1 и K_2 . Диффузия кислорода к каждому определяется конусом путей диффузии в неподвижном слое жидкости. Из фиг. 141 видно, что уже при двух катодах один катод несколько мешает другому, так как пути диффузии одного пересекаются с путями диффузии другого. Предположим теперь, что на поверхности будет еще одно катодное включение K_3 . Очевидно, для этого нового включения должен быть свой конус путей диффузии. Однако пути диффузии уже использованы двумя другими включениями. Следовательно, введение нового катода ничего практически не прибавит в смысле увеличения притока количества кислорода к катодным участкам металла.

Все вышесказанное объясняет, почему в ряде случаев коррозии с кислородной деполяризацией наблюдается несоответствие с теми закономерностями, которые установлены на моделях. Таким образом, нет никаких оснований



Фиг. 141. Схема, поясняющая использование путей диффузии катодными включениями (по Томашеву)

отказываться от электрохимической теории для процессов с кислородной деполяризацией. Следует только учитывать те особенности, которые вносит своеобразное положение микропар в связи с процессом диффузии кислорода.

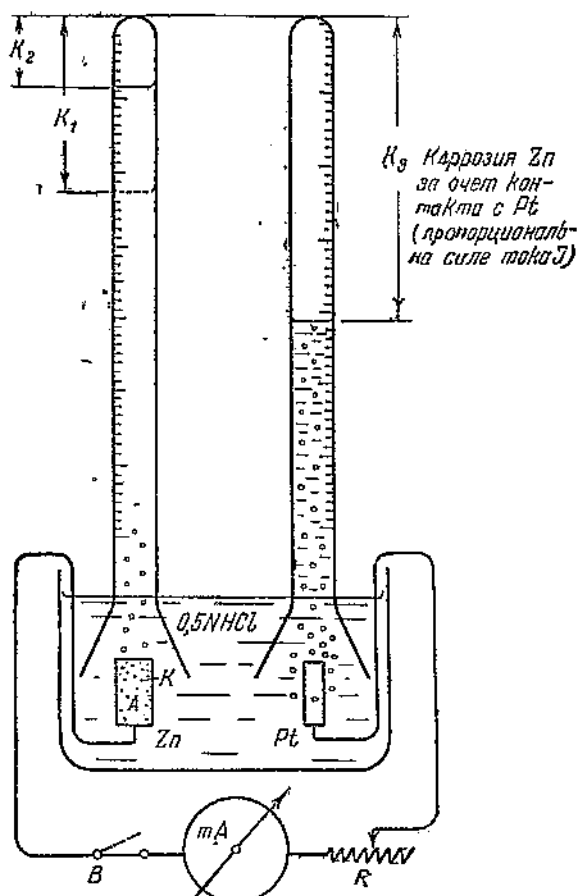
В последнее время [12], [19], [20] появились работы, разбирающие некоторые случаи коррозии (коррозия очень чистых металлов, коррозия амальгам) на основе гомогенного электрохимического растворения. Предполагается, что граница металл/раствор совершенно однородна и анодный и катодный процессы идут статистически беспорядочно на всей поверхности металла одновременно при

одинаковом значении электродного потенциала. В этом случае, конечно, нельзя говорить ни о катодной, ни об анодной площади, ни о разности потенциалов между анодом и катодом. Такой взгляд в смысле расчета представляет иногда некоторые преимущества. Однако, нам кажется, можно последовательно проводить точку зрения микроэлементов даже и для этих крайних случаев. Поверхность жидкой амальгамы или очень чистого металла по существу в некоторой степени неоднородна — имеются атомы и атомные группы, отличающиеся по своему энергетическому уровню от соседних участков. Вполне основательно считать, что эта разница в состоянии различных точек поверхности может быть сведена к некоторой, хотя бы и очень малой, разности потенциалов. В этом случае и расстояния между анодными и катодными участками получаются очень малыми, а следовательно, очень малыми и сопротивления этих замикроскопических микроэлементов. Поэтому малые разности потенциалов могут отвечать значительным силам тока и, следовательно, заметной коррозии. При этом мы, конечно, ни в какой мере не можем отрицать возможности протекания в ряде случаев прямого химического взаимодействия между металлом и раствором. Кислород в растворе может и просто окислять металл, если только этот процесс термодинамически и кинетически имеет преимущества перед электрохимическим окислением.

§ 7. Дифференц-эффект [9]

Из области коррозионных процессов с водородной деполяризацией мы должны разобрать еще одно важное явление, которое носит название дифференц-эффекта.

Рассмотрим такой опыт (фиг. 142): имеется два электрода в растворе, которые мы можем замкнуть с помощью ключа B через гальванометр mA и



Фиг. 142. Определение положительного дифференц-эффекта на Zn в 0.5N HCl. Дифференц-эффект $\Delta K = K_1 - K_2 = f_1$. $K_3 = f_3 \cdot I$. (Аккимов)

через какое-то сопротивление R . Пусть в качестве катода будет выбрана платина, а в качестве анода — загрязненный цинк, который, как мы знаем, может легко корродировать в 0.5N растворе HCl. Над каждым электродом поместим мерную пробирку, так что мы сможем определить количество водорода, которое будет выделяться над каждым электродом.

Предположим, что сначала наша пара разомкнута и цинковый электрод разрушается за счет работы собственных микропар. Водород, который выделяется в пробирке над цинком, получается в результате разряда ионов водорода на микроатомах, которыми служат более электроположительные включения в самом цинке. Скорость выделения водорода в этом случае обозначим через K_1 . Это, следовательно, скорость разрушения цинка, изме-

ренная по объему выделяющегося в единицу времени водорода, если цинк разрушается только за счет действия собственных микропар.

Теперь замкнем цинк с платиной и, следовательно, создадим цепь, в которой цинк будет являться анодом, а платиновый электрод — катодом. Тогда водород будет выделяться и на платине и на цинке. Общее количество водорода, выделяющегося и на платине и на цинке в единицу времени, будет значительно больше, чем в предыдущем случае. Тот факт, что водород продолжает выделяться и на цинке, указывает, что микропары продолжают работать и в том случае, если присоединен посторонний катод. Однако теперь скорость выделения водорода на цинке будет значительно меньше; обозначим ее через K_2 .

Следовательно, K_2 будет скорость коррозии цинка, измеренная по объему выделяющегося водорода, за счет работы микропар на цинке, но в присутствии постороннего катода.

Скорость коррозии цинка за счет присутствия постороннего большого платинового катода обозначим через K_3 .

Полная коррозия цинка в том случае, когда мы присоединим посторонний катод, будет выражаться суммой $K_3 + K_2$, т. е. будет равна скорости коррозии цинка за счет присутствия постороннего большого катода плюс скорость коррозии цинка за счет собственных микропар в присутствии постороннего катода.

Понятно, K_3 будет гораздо больше, чем K_1 , но вместе с тем оказывается, что для большинства случаев K_1 — скорость коррозии цинка вне контакта с посторонним катодом будет больше, чем K_2 — скорость коррозии цинка за счет микропар в присутствии постороннего катода.

Разница между K_1 и K_2 и называется дифференц-эффектом:

$$\Delta K = K_1 - K_2. \quad (79)$$

Дифференц-эффект представляет, в сущности, явление, связанное с взаимодействием микропар и макропар; платина — цинк представляет макропару, в то же время на самом цинке имеются микропары. Как показывает явление положительного дифференц-эффекта, работа макропары вызывает ослабление работы микропар.

Дифференц-эффект, т. е. разница между K_1 и K_2 , тем больше, чем сильнее ток в макропаре. Так как ток в макропаре I пропорционален K_3 , то можно написать следующее выражение:

$$\Delta K = f_1 I = f_2 K_3, \quad (80)$$

где f_1 и f_2 — коэффициенты пропорциональности.

Таким образом, чем энергичнее работает макропара, тем в большей степени ослабляется работа собственных микропар на корродирующем металле.

Однако, известны более редкие случаи, обратные только что разобранному. Так, например, микропары на дуралюмине в растворе NaCl под влиянием постороннего катода не только не ослабляют свою деятельность, но начинают работать более энергично; здесь, следовательно, наоборот, K_2 больше K_1 . Это явление носит название отрицательного дифференц-эффекта.

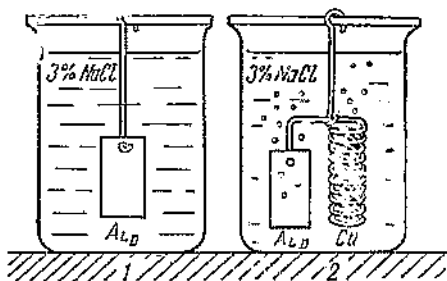
Большей частью положительный дифференц-эффект относится к таким случаям коррозии с выделением водорода, когда защитная пленка на поверхности металла не играет большой роли.

В случае с цинком в соляной или серной кислоте защитная пленка на цинке, повидимому, не влияет существенно на скорость коррозионного процесса: она быстро разрушается в самом начале процесса. Наоборот, когда защитная пленка остается в процессе коррозии и влияет заметным образом

на скорость коррозии, часто получается явление не положительного, а отрицательного дифференц-эффекта.

Можно иллюстрировать отрицательный дифференц-эффект следующим простым опытом.

Возьмем пластинку алюминия или, лучше, дуралюмина и поместим ее в нейтральный раствор хлористого натрия (фиг. 143). В этом случае пластинка будет медленно корродировать, как показывают точные измерения и за счет кислородной деполяризации, т. е. потребления кислорода из раствора, и одновременно за счет водородной деполяризации, т. е. медленного выделения водорода. Водород выделяется здесь настолько медленно, что обнаружить это качественно довольно трудно. Но если мы присоединим к образцу дуралюмина большой катод, например, спираль из медной проволоки, то заметное на глаз выделение водорода наступит не только на медной спирали, но и на самом дуралюминовом образце. Этот опыт показывает, что на дуралюмине местные микроэлементы в присутствии постороннего катода начинают работать значительно быстрее, и так, что мы в состоянии увидеть выделение пузырьков водорода на пластинке дуралюмина.



Фиг. 143. Качественное обнаружение отрицательного дифференц-эффекта на дуралюмине (Al_D) в $NaCl$. На дуралюмине вне контакта пузырьков водорода не заметно (1). В случае контакта дуралюмина с медью пузырьки водорода выделяются не только на меди (катод), но и на дуралюмине (анод) (2); $\Delta K = K_1 - K_2$ (Акнмов)

В растворах щелочей защитная пленка на дуралюмине растворяется и не играет заметной роли. В этих растворах на дуралюмине обнаруживается положительный, а не отрицательный дифференц-эффект.

Было много споров относительно того, чем объясняются явления как положительного, так и отрицательного дифференц-эффекта. Повидимому, явление положительного дифференц-эффекта связано с изменением потенциала анода при присоединении постороннего катода. Для микропар с заметным внутренним сопротивлением явление положительного дифференц-эффекта можно вывести из правила для многоэлектродных систем (гл. VI).

§ 8. Электрохимические пары дифференциальной аэрации [18]

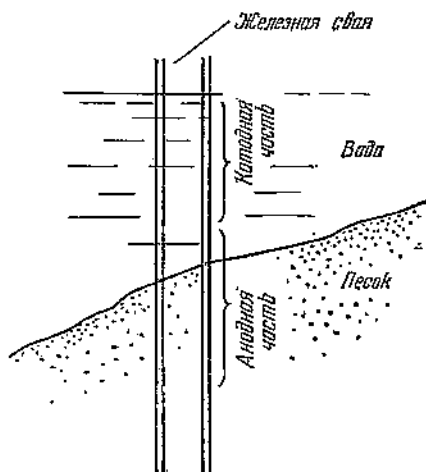
Для процессов с кислородной деполяризацией характерен один специальный вид возникающих гальванических пар, которые приходится часто учитывать в практике—это так называемые пары дифференциальной аэрации.

Рассмотрим железную сваю, которая своей нижней частью уходит в песок. Процесс коррозии будет идти с кислородной деполяризацией за счет кислорода, который из воздуха диффундирует к железной поверхности (фиг. 144).

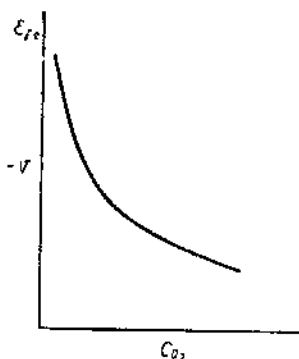
Понятно, что к верхней части металла кислород будет попадать легче, чем к нижней, потому что в верхней части пути диффузии короче и, кроме того, в нижней части песок является препятствием для проникновения кислорода к металлу. Тогда поверхность металла, к которой кислород попадает легче, станет катодом, а поверхность металла, которой кислород достигает труднее, станет анодом. Это является следствием изменения электродного потенциала при действии кислорода на поверхность железа. На фиг. 145 изображено изменение потенциала железа в зависимости от концентрации

кислорода в нейтральном растворе. Чем больше концентрация кислорода в растворе, обмывающем электрод, тем более положительный потенциал имеет железо. Это несомненно стоит в связи с повышением устойчивости защитной пленки на поверхности железа в присутствии кислорода.

Теперь становится понятным, почему верхняя часть железного листа,



Фиг. 144. Возникновение пары дифференциальной аэрации на железной сваяе (Акимов)

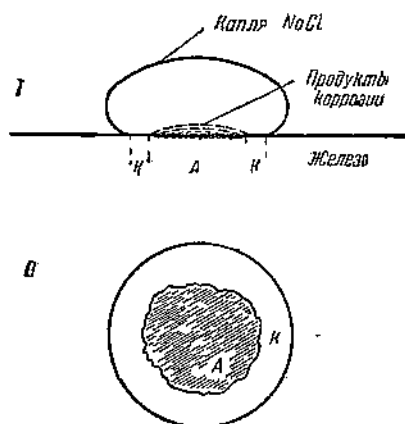


Фиг. 145. Зависимость потенциала железа от концентрации кислорода в нейтральном растворе

к которой кислород поступает легче и где, следовательно, концентрация кислорода у поверхности металла будет выше, становится катодной по отношению к нижней части, труднее доступной для кислорода.

В результате возникает гальваническая пара, в которой часть поверхности железа, получающая больше кислорода, станет катодным участком, а часть,

менее доступная для кислорода — анодным участком. Между анодной и катодной частью возникнет ток и начнется коррозия за счет работы этой электрохимической пары. Понятно, разрушаться будет анодная часть, т. е. как раз та часть поверхности, к которой кислород поступает слабее. Поверхность, которая будет получать кислорода больше, станет катодной и подвергаться разрушению не будет. Это и есть пара дифференциальной аэрации, т. е. пара, возникающая за счет разной скорости притока кислорода к разным частям поверхности металла.



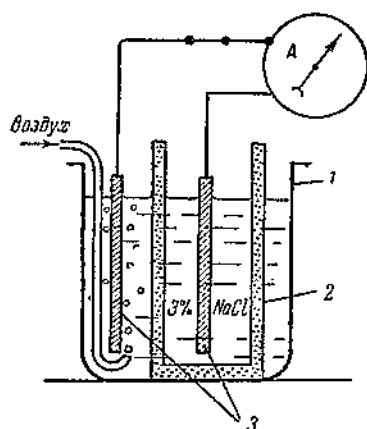
Фиг. 146. Коррозия под каплей вследствие работы пары дифференциальной аэрации. I—вид сбоку, II—вид сверху (по Эвансу)

лей появление нескольких разбросанных точек ржавчины. Коррозионный процесс начинается в каких-то участках капли, вероятно, на наиболее слабых участках защитной пленки. Однако через некоторое время коррозия на периферии капли прекратится совсем, а в центре капли усилится. Такое распределение коррозии под каплей легко можно объяснить возникновением

Очень хороший пример пары дифференциальной аэрации представляет собой капля на поверхности железного листа (фиг. 146). Наблюдая за каплей, нанесенной на чистую железную пластинку, мы через некоторое время увидим под каплей

пары дифференциальной аэрации. К периферийной части железа под каплей кислород попадает легче всего; для того же, чтобы попасть к средней части, кислороду нужно преодолеть больший путь. Поэтому периферийная зона станет зоной катодной, а центральная зона — анодной, возникает пара, и понятно, будет разрушаться центральная анодная часть под каплей, а периферийный участок останется почти неизменным.

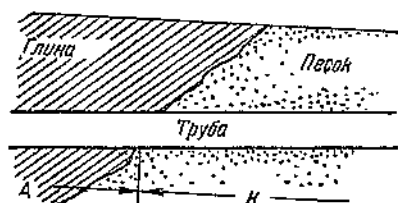
Можно поставить и такой количественный эксперимент. Возьмем сосуд и поместим в него пористый стакан. Заполним наш прибор 3%-ым раствором NaCl. Далее, в сосуд и пористый стакан погружают две совершенно одинаковых пластинки железа и включают между ними гальванометр (фиг. 147).



Фиг. 147. Опыт, доказывающий возникновение пары дифференциальной аэрации (по Эвансу)

1 — внешний сосуд, 2 — пористый цилиндр, 3 — железные пластинки

Так как наши пластинки одинаковы, то между ними не должно возникнуть никакой разности потенциалов и наш гальванометр будет показывать нуль. Но если в сосуд мы опустим трубку, через которую начнем пропускать воздух или кислород, то сейчас же обнаружится течение электрического



Фиг. 148. Возникновение пары дифференциальной аэрации при прохождении железной трубы через участки почвы с разной проницаемостью для воздуха (по Эвансу)

тока между двумя железными электродами. При этом направление тока указывает, что пластинка, около которой продувается кислород, оказывается катодом, тогда как пластинка во внутреннем цилиндре — анодом. Чем больше кислорода будет пропускаться во внешнем сосуде, тем сильнее будет ток, возникающий в этой паре.

В практике приходится часто встречаться с этого рода парами, особенно в случае коррозии железа в нейтральных электролитах. Можно указать, например, что эти явления имеют место при коррозии газгольдеров, в нижней их части, погруженной в воду (водяной затвор). При этом оказывается, что коррозия развивается под водой на некотором расстоянии от ватерлинии, а часть, прилегающая непосредственно к уровню воды, оказывается не затронутой коррозией.

С точки зрения дифференциальной аэрации это совершенно понятно, потому что к участку железного листа газгольдера, находящемуся у поверхности воды, приток кислорода сравнительно велик, тогда как ниже приток слабее. В соответствии с этим и возникает пара дифференциальной аэрации. Следует отметить, что вообще пары дифференциальной аэрации возникают обычно при коррозии в спокойной жидкости.

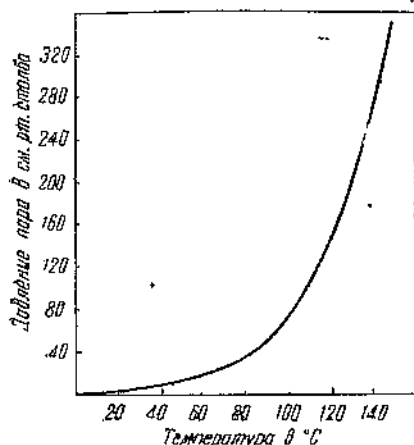
Приходится встречаться с рядом аналогичных примеров и в области подземной коррозии. Предположим трубопровод проходит сначала через легко проницаемую для воздуха почву, а затем через пласт глинистой почвы, сквозь который воздух проходит с трудом (фиг. 148). В этом случае тоже может возникнуть пара дифференциальной аэрации, причем будет разру-

шаться труба, проходящая в участке с глинистой почвой. Часть трубы, которая проходит через слой, более проницаемый для воздуха, корродирует сравнительно мало.

С коррозией за счет пары дифференциальной аэрации приходится встречаться и в случае других металлов, а не только железа.

§ 9. Коррозионные процессы в пленке влаги

Количество водяных паров в граммах на 1 м^3 воздуха называется абсолютной влажностью. При данной температуре в воздухе может содержаться не выше некоторого предельного количества водяного пара, соответствующего насыщению атмосферы водяным паром — точке росы. Чем выше температура, тем больше количество водяных паров может быть в воздухе до насыщения. На фиг. 149 приведена диаграмма, связывающая температуру воздуха и количество насыщающего его водяного пара. Отношение количества водяного пара в воздухе к количеству водяного пара, насыщающего воздух при данной температуре, носит название относительной влажности и выражается обычно в процентах. Увеличение количества водяного пара в воздухе сверх насыщения приводит к выделению воды в виде мелких капелек — тумана, медленно осаждающегося на стенках сосуда и на соприкасающихся с паром предметах.



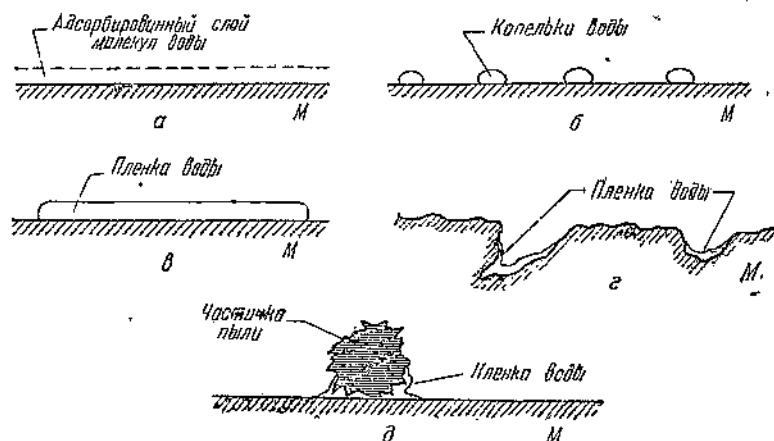
Фиг. 149. Зависимость давления водяного пара, насыщающего воздух, от температуры

Если воздух, не насыщенный водяным паром, т. е. с относительной влажностью ниже 100% , начать охлаждать, то при определенной температуре будет достигнут предел насыщения и начнется выделение влаги из воздуха в виде тумана. Если гладкая металлическая поверхность находится в атмосфере с относительной влажностью ниже 100% , то на ней образуется только мономолекулярная адсорбционная пленка влаги (фиг. 150, а).

При понижении температуры или при увеличении количества паров воды в воздухе будет достигнута точка росы, и на металле начнется осаждение водяного тумана в виде мельчайших капелек (фиг. 150, б). Металл, как говорят, становится влажным. В зависимости от природы металла, состояния поверхности и степени пересыщения атмосферы влагой, капельки могут быть более или менее крупными. При дальнейшем осаждении водяного пара капельки могут сливаться и образовать тонкую сплошную пленку влаги; сначала этот процесс будет происходить на отдельных участках металла и, наконец, вся поверхность покроется слоем воды (фиг. 150, в). Металл становится мокрым. Если поверхность металла шероховатая или же если на поверхности металла имеются твердые частички пыли, угля и т. д., а также рыхлые участки защитной пленки, продуктов коррозии, то еще задолго до достижения точки росы в углублениях, порах, трещинах будет происходить конденсация влаги с образованием слоя воды толщиной по крайней мере в несколько молекулярных слоев (фиг. 150, г и д).

Газы воздуха (N_2 , O_2 , CO_2), а также присутствующие в воздухе газовые примеси, такие, как SO_2 , окислы азота, HCl и др., при образовании тумана будут растворяться в капельках тумана и, таким образом, капельки и пленки

влаги на поверхности металла будут состоять не из чистой воды, а из растворов соответствующих газов в воде. Растворяющиеся в воде в большом количестве SO_2 , окислы азота, HCl будут создавать заметные концентрации в пленке влаги, даже если присутствие их в воздухе относительно невелико.



Фиг. 150. Осаждение влаги на поверхности металла (Акимов)

ляко. В морской атмосфере в воздухе имеются частички морской соли и, таким образом, здесь возможно попадание на поверхность металла и растворение в капельках воды хлоридов и в некотором количестве сульфатов. Атмосфера сельских местностей загрязнена мало, атмосфера городов и промышленных центров может содержать заметное количество различных коррозионно активных газов. Особенно большую роль играют примеси SO_2 , источником которой в воздухе являются дымовые газы, образующиеся при сжигании каменного угля, обычно содержащего серу. Подсчеты показывают, что, например, в Лондоне в атмосферу ежедневно попадает 1000—2000 т серной кислоты. В воздухе SO_2 может окисляться до SO_3 , образуя при растворении в воде H_2SO_4 . В некоторых случаях этот процесс ускоряется каталитическим действием самого металла (например, на никеле).

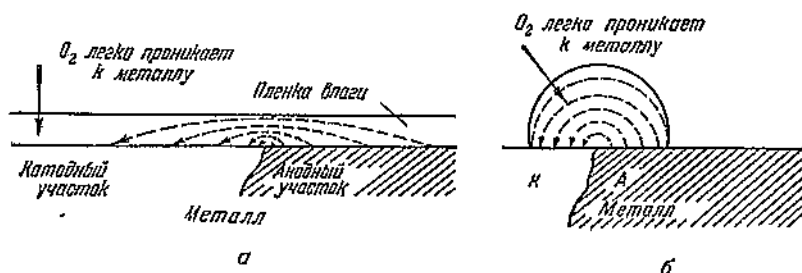
В районе расположения химических заводов в воздух могут попадать кроме SO_2 также HCl , NH_3 и другие газы. Кроме того, в атмосфере в промышленных центрах может содержаться значительное количество пыли. Например, в Питтсбурге (США), Ливерпуле (Англия), Дуйсбурге (Германия) количество пыли исчисляется в 50 т на 1 км² за месяц. Состав пыли из атмосферы г. Питтсбурга оказался следующий в (%):

Органические вещества	35%
Fe_2O_3	19.5%
Нерастворимые минеральные вещества . .	38.8%
Растворимые соли (главным образом сульфаты)	9.2%

Так же как в случае погружения металла в раствор, под капельками или пленкой влаги может начаться коррозионный процесс, причем капли и пленка влаги играют роль электролита. На фиг. 151а и 151б схематически изображен коррозионный процесс в пленке влаги и в маленькой капле. Рассмотрим теперь условия электрохимической коррозии в маленькой водяной капле или пленке влаги на поверхности металла.

Прежде всего отметим, что тонкая пленка влаги или маленькая капля воды будет представлять слабое препятствие для диффузии кислорода воздуха к поверхности металла через электролит. Таким образом, в случае коррозии

в пленке влаги обеспечена очень интенсивная кислородная деполяризация катодных участков металла. Легкий доступ энергичного окислителя, т. е. кислорода воздуха, приводит к тому, что процессы атмосферной коррозии представляют по преимуществу процессы с кислородной деполяризацией, даже в случае действия относительно кислой среды (например, при растворении SO_2 в пленке влаги) на активные металлы (железо, цинк, алюминий).



Фиг. 151. Схема возникновения коррозии в пленке влаги (а) и в капле (б) (Акимов)

При малом количестве электролита, распределенного в виде маленьких капель или в виде тонкой пленки, коррозионный электрический ток будет встречать большое сопротивление. Поэтому даже при наличии больших разностей потенциалов на поверхности металл/электролит сила тока в случае очень малой величины капель или очень тонкой пленки будет мала.

При увеличении размеров капель или толщины влажной пленки сопротивление электролита будет падать и сила тока соответственно увеличиваться.

Растворение в пленке влаги окислов серы, окислов азота HCl , солей например, NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и др., повышает электропроводность электролита и таким образом может способствовать значительному возрастанию коррозионных токов. Следовательно, растворенные в пленке влаги вещества могут ускорить коррозионный процесс не только за счет увеличения рН электролита, присутствия ионов, разрушающих защитные пленки, но и вследствие повышения электропроводности пленки влаги.

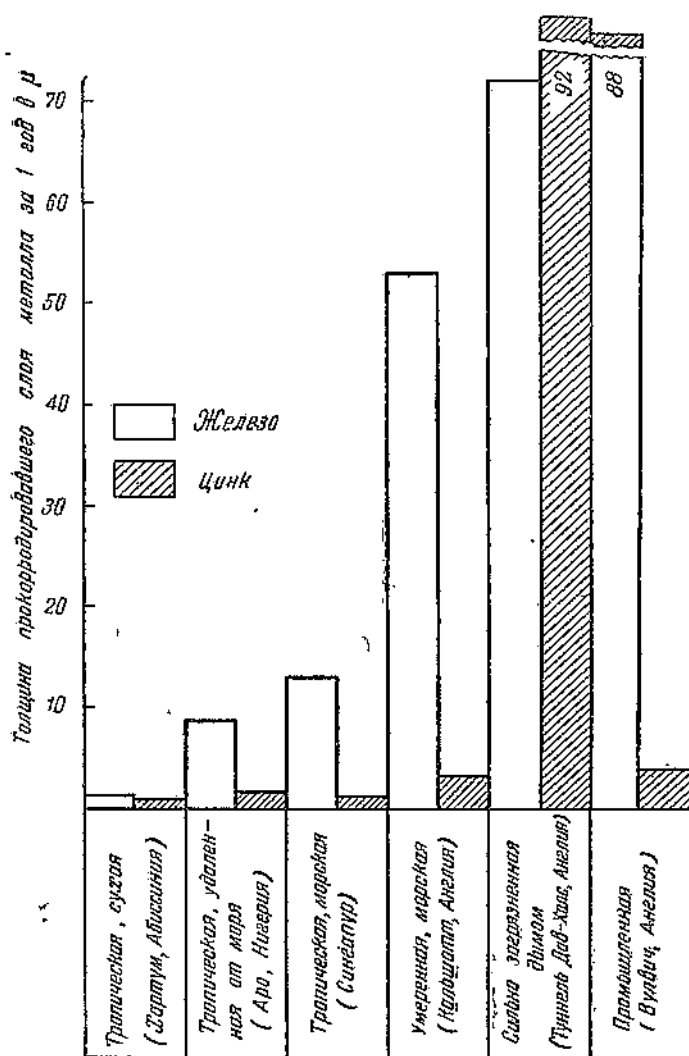
Чем более электропроводна пленка, т. е. чем выше удельная электропроводность электролита, и чем толще пленка, тем на большее расстояние будет распространяться влияние неоднородностей в самом металле и контактов с другими металлами. Обычно влияние контактов и неоднородностей в случае коррозии во влажной пленке сказывается на очень небольшое расстояние (доли миллиметра и миллиметры для хорошо проводящих пленок влаги).

§ 10. Атмосферная коррозия [18]

Атмосферная коррозия является одним из самых распространенных видов коррозии металлов. Крупные инженерные сооружения, например, мосты, стальные каркасы зданий, разнообразные машины, средства транспорта, объекты военной техники, провода и т. д., часто страдают от атмосферной коррозии. Борьба с атмосферной коррозией составляет также постоянную заботу на складах, где хранятся металлические изделия, и на многих машиностроительных производствах, так как атмосферная коррозия иногда выводит из строя дорого стоящие детали еще до сборки, если не принять надлежащих мер защиты. Атмосферная коррозия, как уже было сказано выше, представляет особый случай электрохимической коррозии, когда коррозионные процессы идут под пленкой влаги. Характер коррозионных разрушений при атмосферной коррозии самый разнообразный. Здесь приходится встречаться как с типичными случаями сплошной равномерной коррозии, так и с коррозионными

пятнами (особенно в начальные стадии развития коррозии), а также и с точечной и интеркристаллитной коррозией.

Самая начальная стадия коррозионного процесса в атмосфере часто связана с так называемым потускнением металла. Эту стадию можно заметить



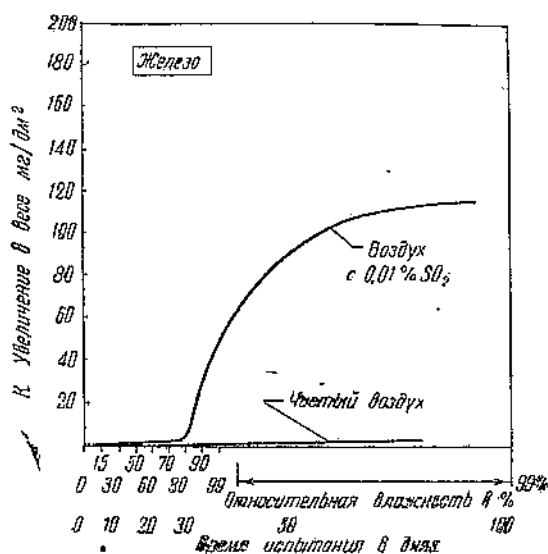
Фиг. 152. Сравнение действия атмосфер разных типов на железо и цинк (по Гадсону)

только на тщательно шлифованных или полированных деталях и образцах. Тускнение обусловлено появлением либо многочисленных микроскопических участков с начавшимся коррозионным процессом, либо образованием сплошной пленки продуктов коррозии. Тускнение часто важно не только как показатель начала атмосферной коррозии, но и само по себе. Металлические рефлекторы, архитектурные металлические изделия, многие предметы домашнего обихода, отделка автомобилей и т. д. должны оставаться блестящими в течение всего времени службы и тускнение в этом случае связано с необходимостью замены изделия.

В предыдущем параграфе уже было сказано о том, что присутствие растворенных веществ в пленке влаги должно влиять на скорость атмосферной

коррозии. Опыты показывают, что действительно скорость коррозии типичных металлов различна для различных типов атмосферы.

Еще больше различия получаются при сравнении атмосферной коррозии в разных районах. На фиг. 152 представлены результаты испытания железа и цинка в естественной атмосфере разных типов. Следует обратить внимание на то, что в большинстве атмосфер цинк оказывается обычно значительно устойчивее железа. Только в атмосфере, сильно загрязненной дымом, устойчивость цинка столь же мала и даже ниже, чем железа. Таким же образом, состав атмосферы и влажность воздуха являются важнейшими факторами при атмосферной коррозии. Особенно неблагоприятно действует примесь SO_2 .

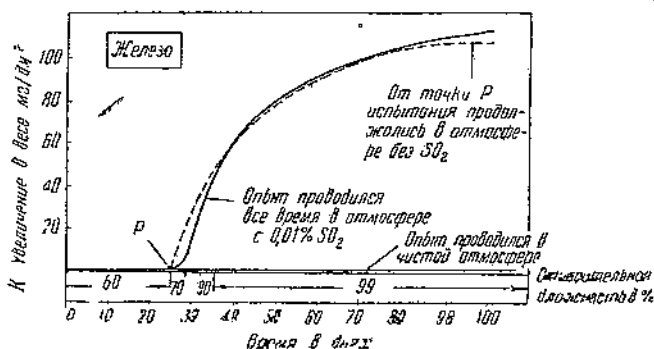


Фиг. 153. Зависимость атмосферной коррозии железа от влажности воздуха и содержания в нем примесей SO_2 (по Вернону)

влажности, так называемой критической влажности. Ниже этой точки примесь SO_2 мало сказывается на скорости коррозии. Такое влияние малой добавки SO_2 зависит, в первую очередь, от изменения состава естествен-

На фиг. 153 изображена зависимость коррозии железа от влажности для чистого воздуха и воздуха с примесью $0.01\% \text{SO}_2$.

Опыты проводились таким образом, что постепенно повышалась влажность. На оси абсцисс поэтому имеются две шкалы, шкала времени и соответствующая ей шкала относительной влажности. На диаграмме видно, что в чистом воздухе даже при высокой влажности коррозия идет очень медленно (очень малый наклон кривой к оси абсцисс). Далее на диаграмме видно, что примесь только $0.01\% \text{SO}_2$ во много раз повышает скорость коррозии. При этом скорость коррозии резко увеличивается только по достижении некоторой определенной



Фиг. 154. Влияние переноса образца (по достижении критической влажности) в атмосферу, лишенную SO_2 на скорость коррозии железа (по Вернону)

ной защитной пленки и уменьшения в связи с этим ее защитных свойств. Это положение доказывается таким опытом (фиг. 154). Образец железа испытывался в атмосфере с $0.01\% \text{SO}_2$, и постепенно повышалась влажность воздуха.

Около точки критической влажности образец был перенесен в чистый воздух. Между тем, образец корродировал при дальнейшем повышении влажности так же, как и образец, находившийся все время в атмосфере с SO_2 . Это показывает, что пленка на образце еще до достижения большой скорости коррозии была испорчена вследствие наличия SO_2 в атмосфере. Плохие защитные свойства пленки не могли проявиться только потому, что до точки критической влажности скорость коррозии вообще мала.

Повышение содержания SO_2 до 0.10% в воздухе еще больше увеличивает скорость коррозии. Аналогично влияет увеличение относительной влажности и примесь SO_2 в воздухе и на многие другие металлы и сплавы. На фиг. 155 изображена сводная диаграмма скорости коррозии в зависимости от повышения влажности в воздухе, содержащем 0.01% SO_2 .

Другие коррозионно-активные газы, как H_2S , Cl_2 , окислы азота, также ускоряют коррозию многих технически важных металлов в атмосфере. Коррозия меди сильно повышается в присутствии в атмосфере примеси NH_3 .

Опыты с влиянием CO_2 на коррозию железа в атмосфере показали, что присутствие CO_2 не ускоряет, а наоборот, понижает коррозию железа.

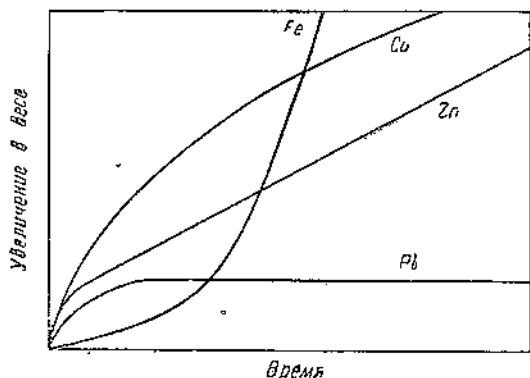
Наравне с примесью газов очень большую роль могут играть некоторые твердые частички, взвешенные в воздухе (пыль). Если защитить образец металла, находящийся во влажной атмосфере, содержащей пыль, от оседания пыли путем помещения его в бумажную ткань (муслин), то такой образец корродирует значительно медленнее, чем контрольный образец, не защищенный от пыли. Однако не всякие частички в одинаковой степени опасны. Можно разделить составные части пыли следующим образом:

1) частички, сами по себе коррозионно активные, например, частички солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl ;

2) частички, сами по себе коррозионно не активные, но сильно адсорбирующие из воздуха коррозионно активные газы, особенно SO_2 ; сюда относятся, прежде всего, частички угля;

3) частички, коррозионно не активные и не адсорбирующие вредных газов из воздуха. К этой группе принадлежат мелкие частицы песка (в основном SiO_2).

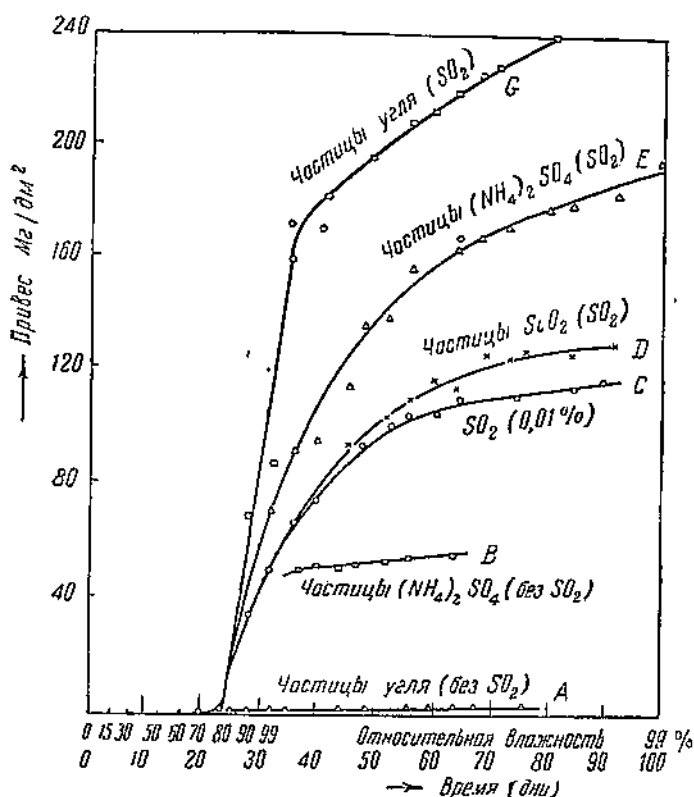
На фиг. 156 показано, как влияют частицы угля $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и SiO_2 в присутствии и отсутствии 0.01% SO_2 на коррозию железа. Из диаграммы видно, что частицы угля ускоряют коррозию только в присутствии SO_2 , частицы кварца не активны и не ускоряют коррозии и частицы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ активны сами по себе, хотя и действуют слабее, чем примеси SO_2 в воздухе. Приведенные результаты опытов показывают, что резкое возрастание скорости коррозии в присутствии загрязнений в воздухе начинается при относительной влажности значительно меньшей 100% , и, следовательно, относительно толстая пленка влаги может образоваться в этих условиях на металле. Это связано с гигроскопичностью продуктов коррозии. Образующийся на металле тонкий слой сульфата адсорбирует значительное количество влаги из воздуха, и таким путем может образоваться довольно значительная пленка влаги. Частицы угля, некоторые солевые частицы в воздухе тоже гигроско-



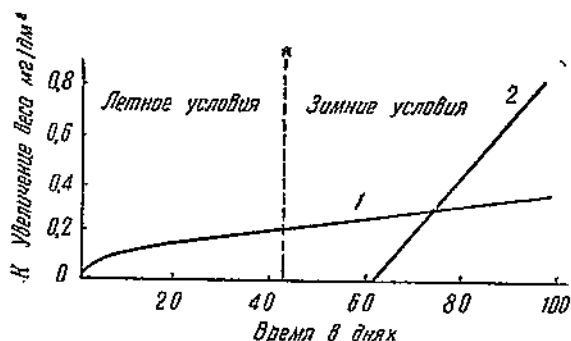
Фиг. 155. Кривые коррозии — время для различных металлов в атмосфере

пичны, и в местах их оседания на металле через некоторое время появляется влажная пленка.

Замечательный пример роли гигроскопичности продуктов коррозии представляет действие паров сернистой кислоты на никель. Если поместить нике-



Фиг. 156. Влияние частиц угля SiO_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на коррозию железа в присутствии и отсутствии SO_2 (по Верпону)



Фиг. 157. Сравнение кривых атмосферной коррозии — время для образцов, начавших корродировать летом (1) и зимой (2) (по Эвансу)

левую пластинку в эксикаторе над раствором сернистой кислоты, то довольно быстро образец становится влажным и начинается интенсивная коррозия. На поверхности никеля SO_2 окисляется до SO_3 с образованием H_2SO_4 . Последняя сильно адсорбирует влагу, и с никелевой пластинки начинает капать

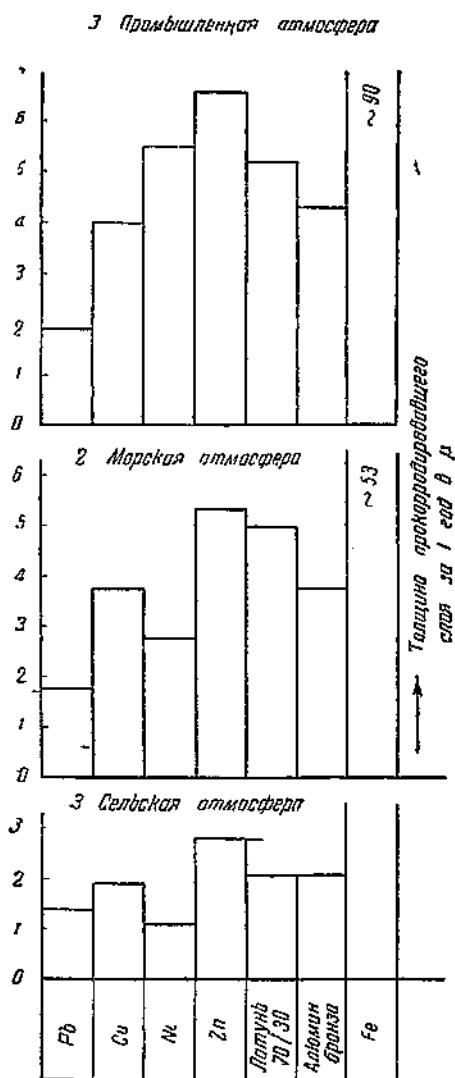
бледнозеленая жидкость, содержащая сульфат никеля. Цинк над концентрированной соляной кислотой тоже скоро становится влажным, так как образующийся хлористый цинк весьма гигроскопичен.

Если в результате атмосферной коррозии получается сплошная пленка продуктов коррозии, обладающая защитными свойствами, то уравнения, выведенные для соотношения между толщиной пленки и временем (гл. I), применимы и в данном случае. Если пленка обладает весьма слабыми защитными свойствами, то зависимость количества продуктов коррозии от времени будет иметь линейный характер.

Изучение коррозии цинка в ненасыщенной влагой атмосфере показало, что защитными свойствами обладает только очень тонкий нижний слой окислов, тогда как большая часть образующейся пленки продуктов коррозии настолько пориста, что не представляет существенной преграды для действия коррозионно активной среды.

Скорость атмосферной коррозии иногда в большей степени зависит от начального периода. На фиг. 157 изображены кривые коррозии — время для образцов меди, испытывавшихся в одинаковых условиях (городская атмосфера), но начавших корродировать в разное время года. Образец 1 начал корродировать летом. Кривая для этого образца имеет вид параболы, что указывает на защитный характер образовавшейся пленки. Образец 2 начал корродировать зимой. Мы видим, что коррозия для этого образца возрастает гораздо быстрее, чем для образца 1, причем зависимость носит не параболический, а линейный характер. Такая разница в поведении образцов объясняется тем, что зимой в атмосфере содержалось SO_2 больше, чем летом, и пленка, образовавшаяся в этих условиях, оказалась с более слабыми защитными свойствами. Пленка, сформировавшаяся на меди в летний период, оказывается уже настолько защитной, что и наступление зимнего периода и связанное с этим повышение содержания SO_2 в воздухе не может существенно изменить качества пленки.

Алюминий и алюминиевые сплавы обладают хорошей защитной пленкой и в мало загрязненной атмосфере сохраняются хорошо. Однако частички хлоридов в воздухе (морская атмосфера) могут вызвать сильную коррозию, часто интеркристаллитного характера. Обшивки самолетов, эксплуатировавшихся на крайнем севере, при недостаточном уходе иногда подвергались столь сильной интеркристаллитной коррозии, что, несмотря на внешне благопо-



Фиг. 158. Сравнение действия различных атмосфер на некоторые технически важные металлы (по Гадсону)

лучный вид, дюралевый лист можно было легко разломать руками на мелкие кусочки. Магний и магниевые сплавы в атмосфере с высокой влажностью могут начать корродировать весьма быстро.

При обсуждении поведения металлов в атмосфере надо также учитывать влияние дождя. Помимо весьма энергичного смачивания поверхности, дождь может растворять и смывать защитную пленку, уменьшая ее толщину и ухудшая ее защитные свойства. Резкие перемены температуры также разрушают пленку, создавая в ней, в силу температурных напряжений, сеть трещин. В конце концов пленка может отваливаться от поверхности металла кусками. Мы уже неоднократно указывали, что загрязнение воздуха SO_2 , HCl и другими активными газами, а также угольной пылью представляет одну из основных причин сильной атмосферной коррозии в районе городов и промышленных центров. Учитывая, какие огромные количества металла разрушаются от атмосферной коррозии, государственные организации должны принимать ряд мер для предотвращения загрязнения атмосферы. Это прежде всего относится к силовым станциям, теплоцентралям, химическим предприятиям, которые должны предусматривать специальные установки для улавливания вредных газов и угольной пыли, особенно SO_2 из дымовых газов. Сравнительная коррозионная стойкость наиболее технически важных металлов в атмосфере трех типов приведена на фиг. 158.

Л и т е р а т у р а

1. Долл, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 1937 гл. 28.
2. Глэсс-тон, Электрохимия растворов, ОНТИ, 1936, гл. XVII, XVIII и дополнения к гл. XVIII.
3. Butler, Electrocatalysis, Электрокатализ, N. Y., 1940.
4. Adam, Physik and Chemistry of Surface, Физика и химия поверхностей, Oxford, 1938.
5. Есин. Усп. хим., II, в. 4, 493, 1933.
6. Акимов и Кларк, К вопросу о механизме процессов коррозии металлов с выделением водорода, Тр. Конф. корр. металлов АН СССР, 1939.
7. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов. Металлургиздат, 1941, гл. VII. Выделение водорода.
8. Страуманис, Электрохимическая теория коррозии металлов, 1933, сб. „Электрохим. теория корр.“, ОНТИ, 1938.
9. Тилл, Коррозия металлов как электрохимическая проблема, 1927; сб. „Электрохим. теория корр.“, ОНТИ, 1938.
10. Центнершвер и Страуманис. Экспериментальная проверка теории микротоков; сб. „Электрохим. теория корр.“, 1938.
11. Wagner, Chemische Reaktion der Metalle, Химические реакции металлов, Handb., d. Metallphysik, B. II, 1940.
12. Фрумкин, Электродные потенциалы, Тр. II Конф. корр. металлов АН СССР, 1940.
13. Колотыркин и Фрумкин. Растворение никеля в кислотах. ДАН 1941, 83, 446.
14. Акимов, Теория микроэлементов в учении о коррозии металлов, Тр. II Конф. корр. металлов АН СССР, 1940.
15. Акимов, Вруцевич и Кларк, О природе коррозионных процессов, идущих с кислородной деполяризацией, Ж. физ. хим., 6, 1151, 1935.
16. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией, ОНТИ, 1938.
17. Томашов, Электрохимия коррозионных процессов с кислородной деполяризацией. Докт. дисс., 1943.
18. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, гл. IV, V и VI.
19. Wagner, Traud, Z. Electrochem. 44, 39, 1, 1932.
20. Шульгин. ЖФХ 15, 3, 1941.

Глава V

ФАКТОРЫ КОРРОЗИИ

Коррозионный процесс зависит от большого числа факторов. При этом факторы действуют большей частью не изолированно: имеет место сложное взаимодействие факторов.

Все факторы, от которых зависит скорость и распределение коррозии, мы разделим на две больших группы: 1) внешние и 2) внутренние.

К внешним относятся факторы, связанные с условиями коррозии, т. е. с природой среды — ее химическим составом и присутствием в растворе веществ, замедляющих или ускоряющих коррозионный процесс. Далее внешними факторами мы считаем движение электролита относительно металла, температуру и давление. Можно указать еще на менее значительные факторы, например действие света.

К внутренним мы относим факторы коррозии, связанные с самим металлом. Первым и наиболее важным внутренним фактором является химическая природа и структура самого металла.

Далее из числа внутренних факторов практически важны внутренние напряжения и деформации в металлах и состояние поверхности. Наконец, в связи с внутренними факторами мы рассмотрим особый тип коррозионных явлений — коррозионную усталость. Это явление связано с одновременным действием на металл и коррозионных и механических факторов — переменных напряжений.

А. ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ

§ 1. Влияние pH на скорость коррозии

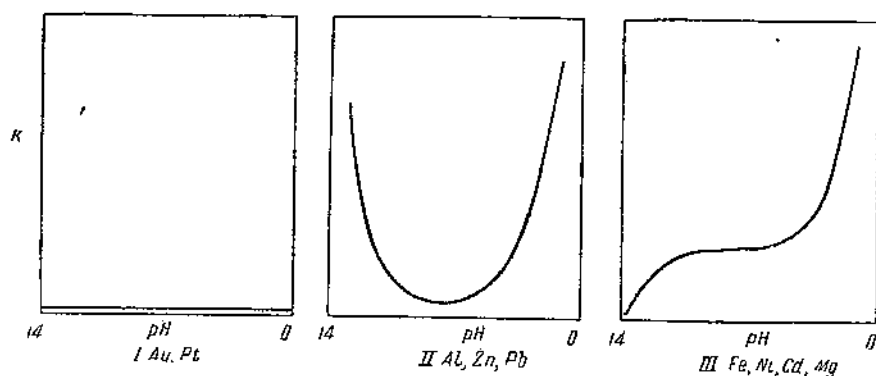
Наиболее важным из числа внешних факторов является, конечно, химическая природа электролита, в котором корродирует металл. Весьма общую и в то же время чрезвычайно важную характеристику электролита представляет pH раствора электролита. Поэтому рассмотрение влияния природы электролита на скорость и распределение коррозии мы начнем именно с зависимости K от pH раствора. Сначала мы рассмотрим случай, когда раствор сам по себе не является окислителем и в растворе присутствует только почти всегда практически неизбежный кислород воздуха.

Можно построить несколько типичных диаграмм, показывающих зависимость скорости коррозии от pH раствора (фиг. 159).

Первой и наиболее простой диаграммой коррозии — pH раствора будет диаграмма для благородных металлов — золота и платины (фиг. 159, I). Для этих металлов зависимость скорости коррозии от pH раствора будет выражаться прямой, расположенной на диаграмме где-то очень низко; иными словами, диаграмма указывает на то, что скорость коррозии чрезвычайно мала и практически весьма мало зависит от pH раствора. Правда, для платины при очень высоких значениях pH раствора, т. е. очень высокой концентрации щелочи, можно заметить некоторый подъем кривой, иначе говоря,

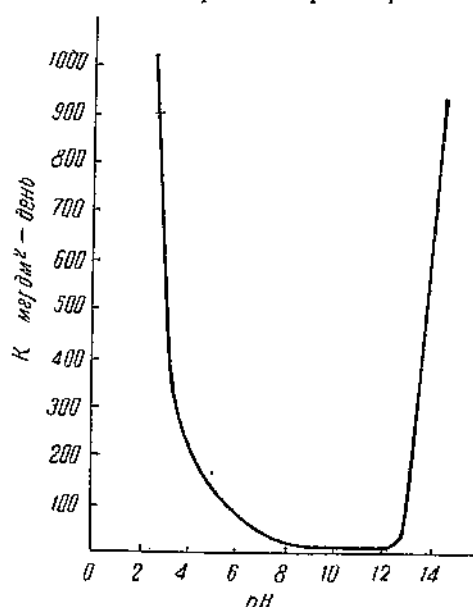
некоторое заметное усиление коррозии. Однако практически этот подъем едва ли может иметь значение.

Второй тип диаграммы коррозии — pH раствора относится к таким технически важным металлам, как цинк, алюминий и свинец (фиг. 159, II). Как



Фиг. 159. Основные типы диаграммы скорость коррозии — pH (Акимов)

показывает диаграмма, для этих металлов имеется резкое повышение скорости коррозии и в области кислых и щелочных растворов по сравнению с областью нейтральных растворов. Конечно, для каждого металла имеются



Фиг. 160. Зависимость коррозии цинка от pH раствора (по Розели, Кокс и Литрел)

свои абсолютные величины скорости коррозии и своя кривая, но общий характер зависимости остается одинаковым для ряда металлов. Такая форма кривой становится понятной, если принять во внимание, что и в кислой и в щелочной области окислы перечисленных металлов оказываются растворимыми. Окись цинка ZnO растворяется в кислом растворе с образованием солей, а в щелочном растворе с образованием комплексных соединений — цинкатов Na_2ZnO_2 . Таким образом, и в щелочах, и в кислотах металл оказывается лишенным защитной пленки, чем и объясняется резкое возрастание скорости коррозии в правой и левой части диаграммы. Для цинка в кислой области кривая поднимается гораздо более резко, чем в области щелочной. Для алюминия, наоборот, окислы в кислой области более устойчивы, чем в щелочной,

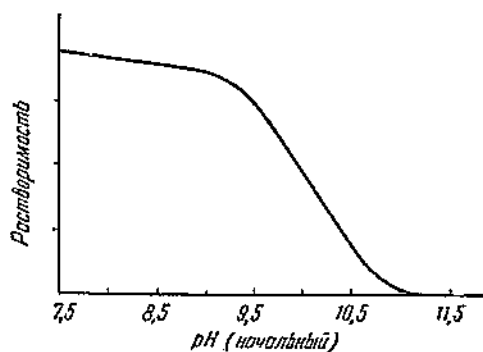
на фиг. 160 и 161 приведены диаграммы этого типа для Zn и Pb .

Наконец, рассмотрим третий тип диаграммы коррозии — pH раствора, который также относится к довольно многим практически важным металлам — Fe , Ni , Cd , Mg (фиг. 159, III). Эти металлы в щелочной области не дают растворимых комплексных соединений и, следовательно, защитная пленка

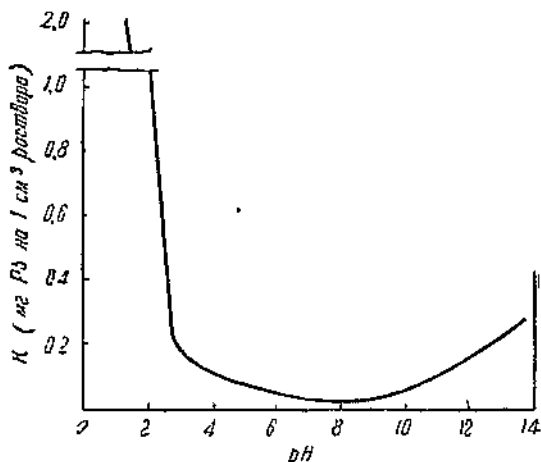
на этих металлах не только не растворяется, но, наоборот, становится более устойчивой вследствие уменьшения ее растворимости.

На фиг. 162 изображена зависимость растворимости гидрата закиси железа от pH раствора. С увеличением значений pH растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ понижается, поэтому скорость коррозии железа в области высоких значений pH падает. В кислой области наблюдается такой же подъем кривой скорости коррозии, как и для диаграмм второго типа (фиг. 163).

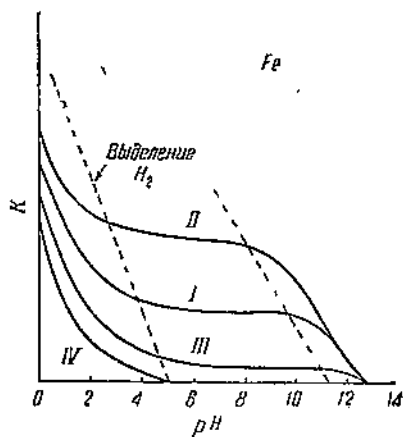
Для некоторых металлов, в частности для железа, можно было бы диаграмму коррозии—pH раствора продолжить в область очень высоких значений pH (> 14), т. е. в область высоко концентрированных щелочей. В этой области коррозия железа при повышенных температурах порядка $80\text{--}120^\circ$ увеличивается и, таким образом, для железа, если принять во внимание весьма высокие значения pH, мы как будто уже возвращаемся ко второму типу диаграммы, с той лишь разницей, что горизонтальный участок оказывается более сложным. Повышение коррозии железа объясняется тем, что при очень высокой концентрации щелочи и высоких температурах железо может образовать комплексные соединения, так называемые ферраты. Хорошо известно, что железо



Фиг. 162. Растворимость гидрата закиси железа в растворах NaOH (по Уайтмен, Рессел и Дэвис)



Фиг. 161. Зависимость коррозии свинца от pH раствора (по Андерег и Эчап)



Фиг. 163. Зависимость коррозии железа от pH раствора (схематически, по Вилсону)

Содержание O_2 в растворе: I — среднее, II — высокое, III — низкое, IV — отсутствие O_2 в растворе

в концентрированных щелочах испытывает сильную интеркристаллитную коррозию. Повидимому, это явление тоже связано с образованием ферратов; потенциал на границах зерен понижается при этом настолько, что может происходить коррозия железа с выделением водорода.

Зависимости, которые мы сейчас рассмотрели, относятся к тем случаям, когда сами растворы не являются окислителями и содержат в растворе

только кислород воздуха. Однако известно много случаев, когда сам раствор обладает окислительными свойствами, например, растворы HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 при высокой концентрации. В этих случаях зависимость скорости коррозии от pH будет осложнена наличием окислителей.

Так например, для железа в серной кислоте сначала наблюдается повышение скорости коррозии с увеличением концентрации кислоты однако при достижении некоторого значения концентрации кислоты, скорость коррозии падает до нуля. Это связано с тем, что с повышением концентрации H_2SO_4 растет не только концентрации водородных ионов, но и повышаются окислительные свойства самого раствора серной кислоты. При достижении некоторой высокой концентрации, когда уже в сильной степени проявляются окислительные свойства раствора, железо переходит в пассивное состояние (гл. VI).

В случае еще более сильной окислительной среды, чем серная кислота, например раствора азотной кислоты, наблюдается подобного же рода картина, но только перегиб кривой вниз будет происходить при меньшей концентрации кислоты.

Такой же ход кривой может наблюдаться не только в тех случаях, когда среда обладает окислительными свойствами, но и тогда, когда при высокой концентрации действующего реагента на металле образуется устойчивая защитная пленка. Хорошим примером этого рода является действие серной кислоты на свинец. Здесь также в широком интервале концентраций серной кислоты наблюдается малая скорость коррозии вследствие образования на свинце защитного слоя сульфата свинца.

§ 2. Действие ингибиторов в растворе [2, 3]

Рассмотрим теперь действие другого внешнего фактора, именно, кислорода в растворе. Этот фактор очень важен и играет большую роль в процессах коррозии.

Влияние кислорода в растворе мы должны рассматривать с двух различных, н в отношении скорости коррозии, противоположных точек зрения. Прежде всего, хорошо известно, что кислород является хорошим деполяризатором. Поэтому присутствие кислорода должно увеличивать скорость катодного процесса, и если последний является контролирующим фактором, естественно, должна увеличиваться и скорость коррозионного процесса. Однако вместе с тем кислород — фактор, повышающий стабильность защитных окисных пленок на многих металлах.

Мы уже знаем, что увеличение концентрации кислорода в растворе вообще повышает электродный потенциал большинства металлов, в том числе и такого технически важного металла, как железо. Мы знаем также, что для возникновения прочной защитной пленки часто необходим окислитель. Понятно, что чем выше концентрация кислорода в растворе, тем больше возможности для образования такого рода защитной пленки. Если защитная пленка, образовавшаяся еще на воздухе, имеет слабые места, на которых может возникнуть коррозионный процесс, то чем больше окислителя в растворе, тем легче вообще могут заживляться такие слабые места образующимися окислами.

Приходится учитывать, следовательно, двойственную роль кислорода в процессе коррозии. С одной стороны, кислород может усиливать коррозионный процесс как деполяризатор, а с другой стороны, кислород может тормозить коррозионный процесс за счет улучшения защитных пленок.

При рассмотрении этого вопроса нам приходится встречаться с понятием „вероятности коррозии“. Пусть в определенных условиях через некоторое время на пластинке оказались четыре точки, на которых мы отмечаем начало коррозии („коррозионные центры“). Предположим, что на таком же образце

железа, но в других условиях, обнаружилось 20 коррозионных точек. Говорят, что вероятность коррозии в первом случае была в 5 раз меньше, чем во втором. Однако это еще вовсе не значит, что скорость коррозии второго образца тоже в 5 раз больше скорости коррозии первого. Исследования последних лет показали, что вообще чем меньше вероятность коррозии, тем больше скорость коррозии в пораженном месте, т. е. процесс коррозии (если только он начался) идет тем интенсивнее, чем меньше число коррозионных центров. Таким образом, в нашем примере, с образцами железа мы можем ожидать, что скорость разрушения в каждой отдельной коррозионной точке для первого образца больше, чем для второго, хотя вероятность коррозии для второго образца значительно выше, чем для первого. Это положение, однако, следует считать весьма приближенным.

Рассматривая двойственную роль кислорода, мы можем, следовательно, сказать, что кислород уменьшает вероятность коррозии, уменьшает число центров, на которых может возникнуть коррозионный процесс, число очагов коррозии, но вместе с тем увеличивает скорость коррозии в начавшей уже корродировать точке — в каждом коррозионном центре.

Вещества, усиливающие скорость коррозии, часто называются стимуляторами коррозии; вещества же, действующие обратно, т. е. уменьшающие скорость коррозии, — ингибиторами.

Мы можем сказать, что кислород является одновременно и стимулятором и ингибитором коррозии. Кислород — стимулятор постольку, поскольку он представляет собой сильный деполяризатор, увеличивающий скорость коррозионного процесса за счет ускорения катодного процесса, и вместе с тем кислород — ингибитор, поскольку он улучшает состояние защитной пленки.

Поэтому можно вообще ожидать, что при малой и средней концентрации кислорода в растворе, кислород вообще будет увеличивать скорость коррозии, хотя несколько снижает ее вероятность. При этом уменьшение вероятности коррозии представляет отнюдь не достоинство, а, наоборот, недостаток с практической точки зрения, потому что, хотя коррозия и сосредоточивается на меньшем числе участков, но вместе с тем разрушение на этих участках идет быстрее, чем если бы коррозией было захвачено большее число участков. Только при доста-

Таблица 17

Скорость коррозии меди в растворах серной кислоты в присутствии кислорода и водорода

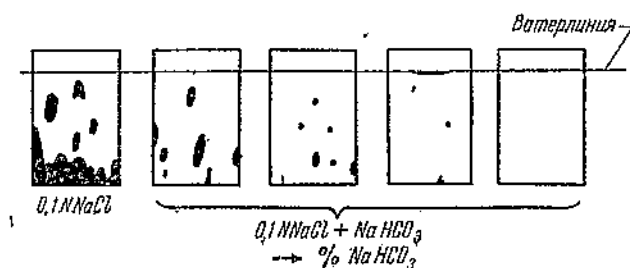
Концентрация H_2SO_4 , %	Скорость коррозии, мг/дм ² в день	
	Кислород	Водород
6	920	22
20	840	36
96.5	250	35

точно большой концентрации кислорода коррозионные центры исчезнут совсем и вероятность коррозии станет равной нулю, т. е. металл станет полностью пассивным в данных условиях. При меньшей концентрации кислорода, когда полная пассивность еще не достигнута, кислород сильно ухудшает дело не только тем, что усиливает общую скорость коррозионного процесса, но и тем, что интенсивное коррозионное разрушение сосредоточивается на небольшом числе мест.

Чем меньше значение pH раствора, тем сильнее проявляется действие кислорода как стимулятора коррозии. Это объясняется тем, что в кислых растворах защитные пленки на многих металлах вообще менее стойки. В щелочных растворах для таких металлов, как железо, никель, ингибитивная способность кислорода проявляется в максимальной степени и часто уже небольшого количества кислорода достаточно для того, чтобы полностью прекратить коррозионный процесс.

Медь, в противоположность железу, сама по себе, за счет своих химических

свойств, обладает довольно высокой химической стойкостью. Вместе с тем защитные пленки на меди под действием кислорода образуются с трудом и не столь высоких защитных качеств, как на железе. Поэтому кислород для такого металла, как медь, будет играть, главным образом, роль стимулятора, а не роль ингибитора. Экспериментальные данные действительно показали, что концентрация кислорода и других окислителей в растворе часто определяет скорость коррозии меди. Даже в довольно кислом растворе медь в отсутствие окислителей разрушается чрезвычайно медленно. Однако если в растворе присутствуют окислители, такие, например, как кислород воздуха или азотная кислота, медь корродирует довольно быстро и тем сильнее



Фиг. 164. Распределение коррозии на образцах железа в растворе $0,1\text{ N NaCl}$ с различным количеством NaHCO_3 (по Эвансу)

чем выше концентрация находящегося в растворе окислителя. В табл. 17 приведен пример этого рода; в случае атмосферы кислорода над раствором серной кислоты скорость коррозии во много раз больше, чем в случае водородной атмосферы.

Следовательно, когда мы разбираем двойственную роль кислорода — как стимулятора и как ингибитора — мы должны учитывать и характер металла. Для железа ингибитивное действие кислорода будет проявляться в гораздо большей степени, чем для меди. Алюминий в этом отношении будет близок к железу.

Кислород не является единственным веществом, действующим одновременно и как ингибитор, и как стимулятор. Есть ряд соединений, которые в растворе ведут себя аналогичным образом.

В случае коррозии железа было детально изучено влияние добавок бикарбоната натрия NaHCO_3 и кислого фосфата натрия Na_2HPO_4 . Эти вещества, присутствуя в сравнительно небольшом количестве, также уменьшают вероятность коррозии, но усиливают скорость коррозии в том месте, где уже коррозия началась, т. е. в очаге коррозии. Если же повысить концентрацию этих соединений до некоторого предела, то и скорость и вероятность коррозии могут быть доведены до нуля.

Распределение коррозии на образце железа в растворе $0,1\text{ N NaCl}$ при добавлении разных количеств NaHCO_3 изображено на фиг. 164. Мы видим, что при введении NaHCO_3 общая площадь, пораженная коррозией, резко сокращается. Однако, как показывают измерения, интенсивность на каждом пораженном участке сильно возрастает. Только при введении значительного процента бикарбоната наступит полная защита.

Очень важным условием является расположение образца относительно уровня жидкости — погружен ли металл в раствор целиком или только частью поверхности.

Практически приходится часто встречаться с наличием ватерлинии (морское или речное судно, газгольдер, охлаждающие системы и др.).

В случае образца обычного железа, полупогруженного в раствор NaCl , распределение коррозии будет такое, как на фиг. 164. Ватерлиния оказы-

вается почти не затронутой коррозией. Это объясняется тем, что сюда легче всего поступает кислород, образуется пара дифференциальной аэрации, причем верхняя и средняя часть образца играют роль катода, а нижний конец и боковые стороны образца становятся анодами и корродируют.

В присутствии ингибитора, если последнего недостаточно по количеству для полной защиты, наблюдается обратное явление: коррозия может появляться у верхней линии, так как в этих условиях разделение на катодные и анодные участки за счет дифференциальной аэрации происходит труднее.

Энергично задерживают скорость коррозионного процесса хроматы щелочных металлов, т. е. $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7$. Хроматы можно назвать универсальными пассиваторами, так как эти соединения оказываются ингибиторами, т. е. резко снижают скорость коррозии почти для всех металлов. Для железа достаточно введения уже небольшого количества хромата, чтобы коррозия в нейтральном растворе полностью прекратилась. Однако и для этой группы ингибиторов остается справедливым правило, установленное нами для кислорода, т. е. при недостаточном количестве хромата коррозия будет иметь более опасный характер, чем при полном его отсутствии, так как коррозия окажется сосредоточенной на небольшом числе точек, которые и будут разрушаться с большой скоростью.

Обычно для железа, цинка и меди количество хромата, необходимое для полного подавления коррозии, равно десятым или сотым долям процента. Это сильно зависит от присутствия в растворе других веществ, активирующих коррозию, особенно хлоридов.

При повышении концентрации водородных ионов ингибиторное действие хроматов уменьшается. Наоборот, присутствие хроматов в достаточно кислом растворе может даже сильно увеличить коррозию, благодаря тому что хроматы, будучи окислителями, являются и сильными деполяризаторами.

Таким образом, только в нейтральных, щелочных или весьма слабо кислых растворах хроматы могут быть использованы как ингибиторы, т. е. как средство защиты от коррозии.

Если хроматы оказывают такое влияние на коррозию железа, цинка, меди, то, казалось бы, такие сильные окислители, как перманганаты, ванадаты, перекись водорода, должны были бы тоже оказывать энергичное пассивирующее действие. Однако оказывается, что эти вещества в значительно меньшей степени ослабляют коррозию, и их нужно вводить в раствор в гораздо больших количествах для уменьшения скорости коррозии до нуля.

Все ингибиторы, которые мы до сих пор рассматривали, т. е. кислород, бикарбонат натрия, хроматы, носят название анодных ингибиторов. Это вызвано тем, что они уменьшают анодную площадь. Однако имеются катодные ингибиторы, которые понижают скорость коррозии за счет уменьшения катодной площади. Сокращение катодной площади получается вследствие того, что на катодных участках образуются нерастворимые соединения, ослабляющие деятельность катодов.

К катодным ингибиторам относятся, например, $Ca(HCO_3)_2$, $ZnSO_4$, некоторые соединения никеля, ряд соединений магния. В присутствии этих веществ в растворе на катодных участках могут образоваться нерастворимые соединения, изолирующие катод от раствора, т. е. происходит сокращение площади катода.

Катодные ингибиторы принадлежат к классу безопасных ингибиторов. В большом или в малом количестве присутствуют они в растворе, — всегда будет наблюдаться уменьшение коррозии. Понижение скорости коррозии может быть недостаточным с практической точки зрения, но во всяком случае введение такого ингибитора не будет вызывать увеличения интенсивности коррозии на каких-либо участках, как это наблюдается в случае недостаточного количества анодного ингибитора.

Третью группу ингибиторов составляют некоторые органические коллоиды. Эти ингибиторы оказываются действенными преимущественно в кислых растворах. К коллоидным ингибиторам относятся желатина, агар-агар, сульфированный клей, производные хинолина, многие алкалоиды и другие. Характерной особенностью этих ингибиторов является то, что они оказывают сильное защитное действие, будучи введены в раствор в малых количествах, обычно в пределах сотых и десятых долей процента.

Теория действия коллоидных ингибиторов еще недостаточно разработана, но большинство исследователей склоняется к следующей мысли: в кислом растворе коллоидные частицы ингибитора несут на себе положительный заряд. Поэтому в силовом поле микроэлементов они движутся к катодным участкам. Адсорбируясь на микрокатодах, коллоидные частицы настолько повышают перенапряжение водорода, что процесс разряда водорода уже происходить не может. В связи с этим приостанавливается и разрушение металла.

Коллоидные ингибиторы находят широкое применение в практике при травлении металлов в кислотах, когда хотят снять с металла окалину. Задача состоит в том, чтобы растворить окалину, но не разрушать сам металл. Это и достигается добавкой коллоидного ингибитора к раствору кислоты.

Так как коллоидные частицы органических ингибиторов в щелочных растворах заряжаются отрицательно, то понятно, что в щелочных растворах нельзя ожидать ингибитивного действия этих соединений. И действительно, в нейтральных и щелочных растворах редко удается подобрать такие органические ингибиторы, которые действовали бы заметным образом. Правда, есть случаи, когда и в нейтральном растворе или в чистой воде удается подыскать ингибиторы, действующие уже заметным образом. Например, 0.2% агар-агара в чистой воде снижает скорость коррозии железа до 2.7% от первоначальной величины, свинца — до 1.4% и цинка — до 0.

§ 3. Действие стимуляторов в растворе

Мы рассмотрели в предыдущем параграфе вещества, которые задерживают коррозию, т. е. являются ингибиторами. Мы уже отметили, что очень важный ингибитор — кислород — в растворе является одновременно и стимулятором и что действие кислорода зависит от количества его в растворе и от внешних условий. При рассмотрении роли среды приходится считаться, однако, и с присутствием веществ, которые являются определенными стимуляторами. Сюда относятся, во-первых, так называемые переносчики кислорода.

Предположим, что в растворе, в котором корродирует железо, имеются окисные соли железа. Последние являются хорошим деполяризатором, так как они могут переходить в закисную форму и, следовательно, будут ускорять процесс коррозии. Так как раствор соприкасается с воздухом, в раствор, кроме того, поступает кислород. Закисные соли железа, образующиеся в результате реакции деполяризации, будут снова переходить под действием растворенного кислорода в окисные, последние будут снова восстанавливаться на катоде до закисных, снова окисляться и т. д.

Таким образом, присутствие окисных солей железа будет значительно ускорять процесс вследствие того, что окисные соли являются переносчиками кислорода. Аналогичное действие оказывают также окисные соли меди при коррозии меди.

Очень энергичными стимуляторами являются так называемые комплексообразователи. В растворе могут присутствовать такие ионы, которые в состоянии связывать ионы металла в комплексные ионы. Благодаря этому, концентрация собственных ионов металла будет понижаться, и, следовательно, будет понижаться электродный потенциал металла.

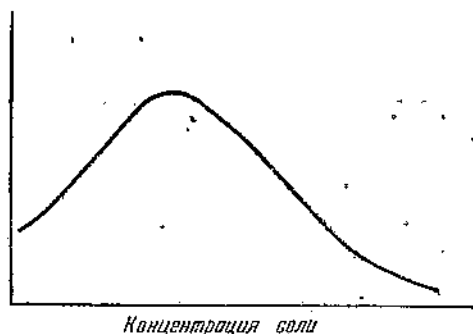
К числу стимуляторов комплексообразователей принадлежат цианиды, которые в присутствии кислорода очень сильно ускоряют разрушение даже таких металлов, как серебро и золото.

Для меди чрезвычайно опасны аммонийные соединения и растворы аммиака. В присутствии этих соединений в растворе могут образоваться комплексные аммиакаты меди, которые сильно понижают концентрацию собственных ионов меди у поверхности металла и, таким образом, способствуют ее коррозии. Следует отметить, что эти комплексные соединения образуются только в присутствии кислорода. Сам по себе аммиак или аммонийные соли в отсутствии кислорода неспособны вызвать значительное ускорение коррозионного процесса меди.

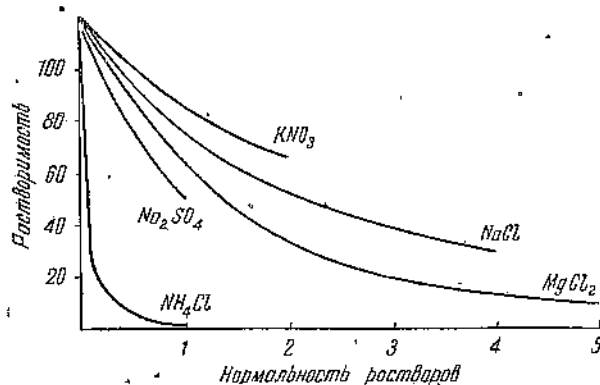
В растворе могут также присутствовать ионы, вызывающие осаждение переходящих в раствор собственных ионов металла в виде нерастворимых осадков. В этом случае ингибиторное действие может не проявиться, если нерастворимые соединения образуются не на самой поверхности металла. Тогда присутствие подобного рода ионов приводит к понижению концентрации собственных ионов на поверхности металла. Некоторые твердые нерастворимые соединения, выпадающие на поверхности металла, обладают иногда такими слабыми защитными свойствами, что коррозия сильно ускоряется в присутствии ионов, вызывающих такое осаждение. К ним, в первую очередь, относятся сульфиды. Сульфиды меди и железа обладают очень низкой защитной способностью и, как правило, в случае образования сульфидов происходит ускорение коррозии меди и железа, связанное с понижением концентрации собственных ионов у поверхности металла.

§ 4. Влияние концентрации нейтральных солей

Во многих случаях, как показали точные эксперименты, зависимость скорости коррозии от концентрации нейтральной соли имеет вид кривой с максимумом (фиг. 165). Для разных металлов и для разных солей максимум лежит при различных значениях. Восходящая ветвь кривой объясняется тем, что повышение концентрации соли уве-



Фиг. 165. Типичная зависимость скорости коррозии от концентрации соли в растворе



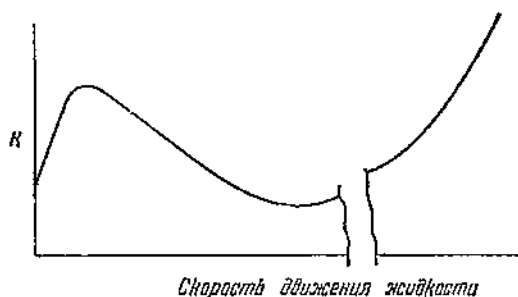
Фиг. 166. Растворимость кислорода в зависимости от концентрации соли в растворе (при 25°). Растворимость в чистой воде принята за 100 (по Спеллеру)

личивает электропроводность раствора; в связи с этим сила коррозионного тока может возрастать. Кроме того, увеличение концентрации таких анионов, как Cl^- , SO_4^{--} , как мы знаем, уменьшает защитные свойства пленок и, следовательно, также способствует повышению скорости коррозии. Однако при увеличении концентрации соли в электролите растворимость кислорода падает (фиг. 166), скорость деполяризации понижается и соответственно

должна уменьшиться скорость коррозии. Таким образом, по достижении некоторого значения концентрации соли можно ожидать, что недостаток кислорода в растворе может уже сказываться достаточно сильно. Поэтому и получается кривая с максимумом. Спадание кривой указывает, что мы достигли таких концентраций, когда влияние недостатка кислорода превалирует над влиянием повышения электропроводности раствора и понижением защитных свойств пленок.

§ 5. Влияние скорости движения раствора

Перейдем теперь к рассмотрению следующего фактора, именно — влияния скорости движения раствора. Этот вопрос оказывается довольно сложным,



Фиг. 167. Общий вид зависимости скорости коррозии от скорости движения жидкости (Акимов)

так как увеличение скорости движения раствора влечет за собой часто изменение и других факторов; получается картина такого взаимосвязанного влияния ряда факторов, что становится трудно установить влияние самого фактора движения раствора.

В случае коррозии железа в нейтральных растворах наиболее типичная зависимость коррозии от скорости движения раствора имеет вид, изображенный на фиг. 167. Коррозия сначала возрастает, за-

тем падает и, наконец, уже при очень большой скорости возрастает снова очень сильно. Объяснение для первой части кривой довольно просто. В нейтральных растворах в присутствии кислорода воздуха процесс идет с кислородной деполяризацией, и поэтому понятно, что увеличение скорости движения раствора будет увеличивать приток кислорода и, следовательно, усиливать деполяризацию. Труднее объяснить понижение кривой при дальнейшем увеличении скорости движения. Тут есть несколько различных точек зрения, но, пожалуй, наиболее вероятно наступление пассивного состояния железа за счет достаточно энергичного притока кислорода. Иными словами, здесь при очень сильном притоке кислорода его ингибиторное действие превалирует над стимулирующим. Могут быть, однако, и такие условия, когда падения скорости коррозии не наблюдается, а происходит непрерывное возрастание коррозии с увеличением скорости движения раствора. Это относится, например, к случаю коррозии труб при установившемся потоке.

В кислой среде скорость движения сказывается в гораздо меньшей степени, чем в нейтральных растворах. Для коррозии железа это было проверено на ряде случаев и оказалось, что увеличение скорости движения, хотя и влияет на скорость коррозии, но довольно слабо.

На фиг. 167 показано, что за некоторым пределом скорости движения раствора опять наступает сильное возрастание коррозии. Это связано с тем, что при большой скорости движения раствора коррозия приобретает особый характер — так называемая ударная коррозия. Большая скорость коррозии объясняется тем, что струя жидкости, быстро текущей около поверхности металла, срывает с поверхности металла защитные пленки, возникающие на нем в процессе коррозии или существовавшие на металле еще до начала коррозии. При очень большой скорости движения раствора металл корродирует фактически уже без защитной пленки.

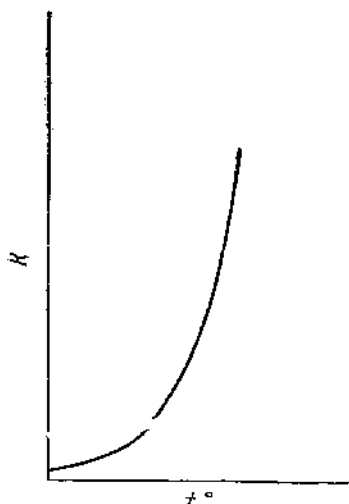
Примеры ударной коррозии можно найти, например, в области коррозии латунных конденсаторных трубок, где через трубки проходят большие коли-

чества воды с большой скоростью. В тех местах, где скорость резко меняется, получается удар и возникает местная ударная коррозия, связанная с поверхностным нарушением защитной пленки на латунной конденсаторной трубке.

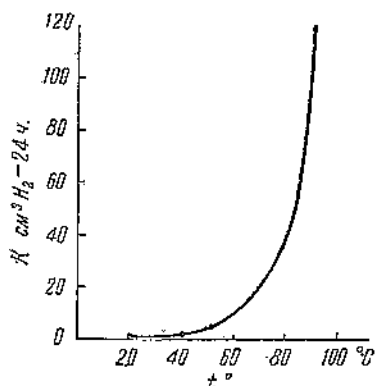
Интересные явления наблюдаются при еще больших скоростях. При этом играет роль не только увеличение скорости воды, но и особое явление — так называемая кавитация (образование пузырей или пустых пространств внутри быстротекущей жидкости, приводящих к ударному действию). Разрушения, связанные с кавитацией, приходится наблюдать на таких деталях, как пароводяные винты современных военных судов, лопатки гидравлических турбин. В случае кавитации винт начинает разрушаться чрезвычайно быстро, иногда через несколько часов эксплуатации, причем разрушение носит характер местного выкрашивания металла. Однако результаты работ последних лет показывают, что при разрушении за счет кавитации чисто механические факторы играют основную роль и значение электрохимических факторов невелико.

§ 6. Влияние температуры

Исходя из соображений химической кинетики, можно ожидать, что скорость коррозии, как и всякого химического процесса, должна возрастать при повышении температуры. Действительно, для очень многих коррозионных процессов наблюдается резкое возрастание скорости коррозии, обычно в виде экспоненциальной



Фиг. 168. Вид зависимости скорости коррозии от температуры

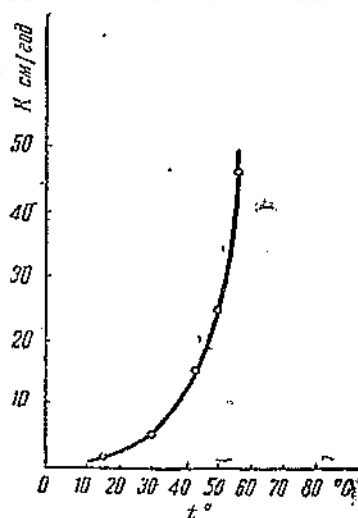


Фиг. 169. Зависимость скорости коррозии цинка в водопроводной воде от температуры (по Бейлис)

кривой (фиг. 168). Зависимость скорости коррозии цинка в кислоте или водопроводной воде (фиг. 169) и железа в кислоте (фиг. 170) от температуры относится к этому типу.

Однако в области коррозии приходится встречаться не только с простой зависимостью скорости коррозии от температуры, выражаемой экспоненциальной кривой. Изменение температуры в ряде случаев изменяет действие и других факторов коррозии. Например, когда коррозия идет за счет кислородной деполяризации, приходится считаться с тем, что повышение температуры действует в двух различных направлениях. Повышение температуры, с одной стороны, конечно, обычным образом увеличивает скорость реакции, а также усиливает конвекционные токи и диффузию, но, с другой стороны, повышение температуры уменьшает растворимость кислорода воздуха (фиг. 171) и, следовательно, при повышении температуры концентрация кислорода в растворе

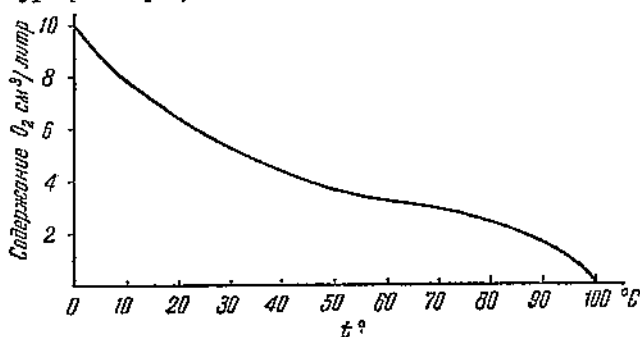
будет падать. Поэтому можно предполагать, что сначала повышение температуры может ускорять коррозию, но при дальнейшем повышении температуры



Фиг. 170. Зависимость скорости коррозии железа в растворе 18% HCl от температуры (по Конойр)

должно наступить уменьшение скорости коррозии вследствие слишком низкой концентрации кислорода в растворе. Экспериментальные данные подтверждают такое предположение. На фиг. 172 изображена зависимость скорости коррозии железа от температуры. Если кислород имеет возможность выделяться из раствора при повышении температуры (открытая система), то получится кривая с максимумом. Снижение кривой за максимумом объясняется недостатком кислорода в растворе. Если кислород не может удаляться из раствора (закрытая система), то скорость коррозии непрерывно возрастает с температурой. Таким же образом объясняется и ход кривых на фиг. 173 и 174, характеризующих влияние температуры на коррозию монель-металла в растворе серной кислоты и меди в 10%-ном растворе NaCl.

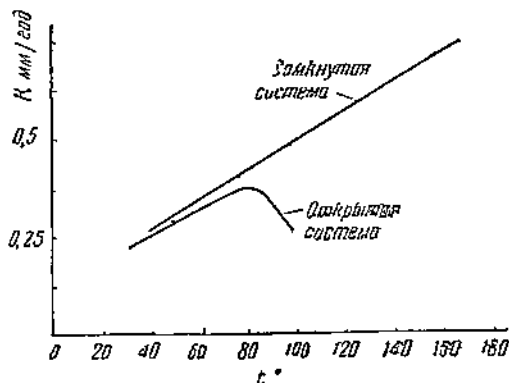
Наконец, при рассмотрении вопроса о влиянии температуры на коррозию приходится считать еще и с характером защитной пленки.



Фиг. 171. Растворимость кислорода в воде при 760 мм давления в зависимости от температуры

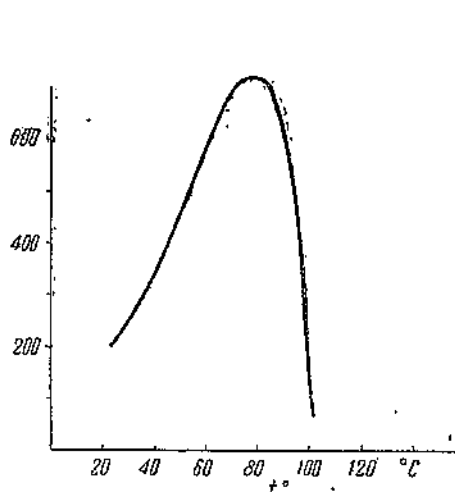
Если свойства защитной пленки меняются с температурой, то часто изменение скорости коррозии может быть отнесено за этот счет.

Очень показателен опыт с коррозией Zn в дистиллированной воде (фиг. 175). Приведенная диаграмма показывает, что при повышении температуры от 50° скорость коррозии растет, доходит до максимума и затем резко падает почти до нуля. Это объясняется тем, что в области температур 50—95° на металле образуется

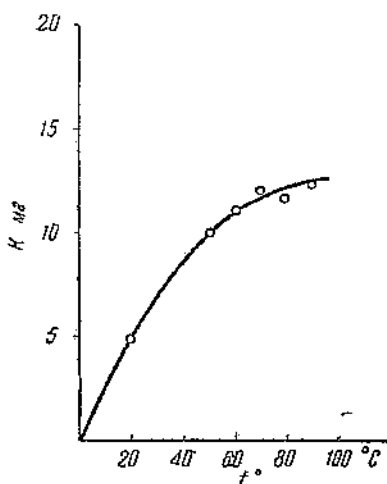


Фиг. 172. Зависимость скорости коррозии железа в воде от температуры для закрытой системы (кислород не может удаляться) и открытой системы (кислород может выделяться) (по Спеллеру)

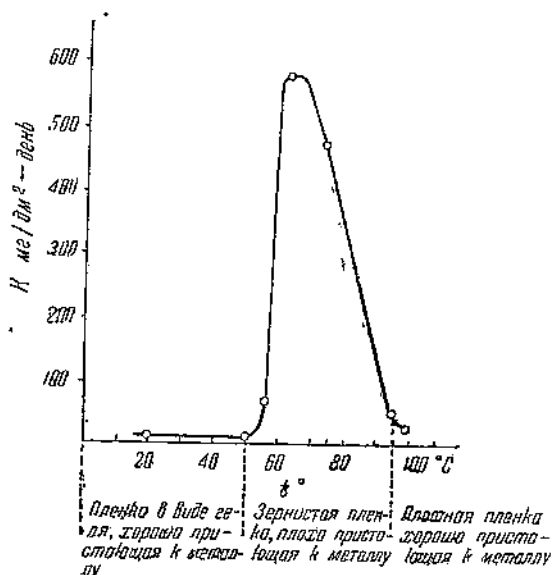
слабая защитная пленка, тогда как ниже и выше этой области температур получается пленка с высокими защитными свойствами.



Фиг. 173. Зависимость скорости коррозии монель-металла в 6% H_2SO_4 , насыщенном воздухом, от температуры (по Мак-Кэй и Вортингтон)



Фиг. 174. Зависимость скорости коррозии меди в растворе 10% $NaCl$ (2 часа) от температуры (по Райх и Кольб)

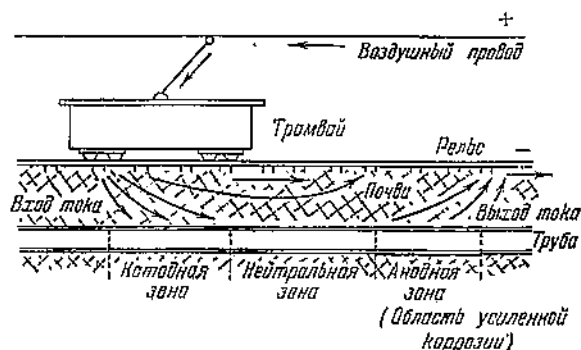


Фиг. 175. Зависимость скорости коррозии цинка в дистиллированной воде от температуры (по Коке)

§ 7. Коррозия блуждающими токами [4]

Блуждающие токи могут служить источником серьезных разрушений подземных частей металлических сооружений, трубопроводов и свинцовых оболочек кабелей. На фиг. 176 изображена схема возникновения блуждающего тока. Если сопротивление почвы не очень велико, то часть постоянного тока, возвращающегося по рельсу, служащему обратным проводом, может ответвиться и течь по недалеко проходящей трубе. В каком-то другом месте ток опять

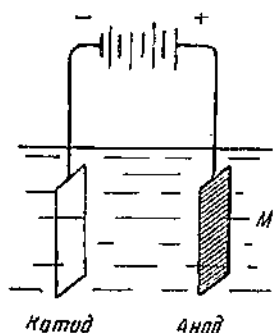
может перейти на рельс прямо или посредством какого-либо другого проводника, например подземного кабеля. Место перехода тока на трубу будет катодом, а место выхода его из трубы — анодом. Участки трубы или кабеля, с которых ток проходит опять в почву и затем на другой проводник, т. е. анодные участки, будут подвергаться усиленной коррозии. Участок рельса, с которого ток уходит в землю, тоже будет разрушаться. Коррозия будет



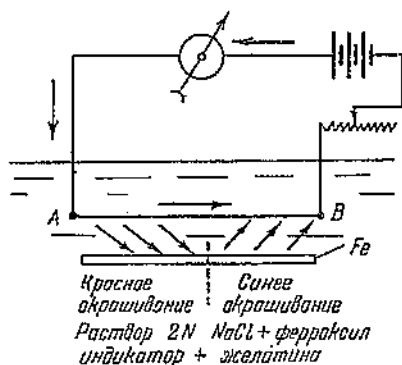
Фиг. 176. Схема ответвления тока с трамвайного рельса на трубу в почве и образовании катодной и анодной зон (Акимов)

иметь анодный характер, т. е. будет равносильна тому разрушению, которое получается при растворении образца металла (анода) за счет извне приложенной э. д. с. (фиг. 177).

Разрушения в этом случае будут очень большими, так как анодный и катодный участки пространственно разделены и поэтому защитные пленки, часто образующиеся при взаимодействии первичных анодных и катодных продуктов



Фиг. 177. Анодная коррозия образца М



Фиг. 178. Лабораторный эксперимент для обнаружения блуждающих токов (Акимов)

коррозии и тормозящие дальнейший процесс, здесь возникнуть не могут. Можно простым лабораторным опытом убедиться в существовании блуждающих токов. На фиг. 178 изображен участок АВ медного провода, погруженного в раствор NaCl, к которому добавлены ферроксииндикатор для обнаружения анодных и катодных участков и желатина для того, чтобы окраска у анодных и катодных участков не расплывалась. Параллельно проводу в раствор погружена пластинка чистого железа. Если сопротивление проводника очень мало, то весь ток течет через проводник и ответвления тока через раствор на пластинку железа не происходит. Но если увеличить достаточно сопротивление в цепи путем введения реостата, то часть тока пойдет по пути с мень-

шим сопротивлением — через раствор, пластинку и снова через раствор и проводник. Это обнаружится по красному окрашиванию катодной части пластинки и синему окрашиванию анодной части. Красное окрашивание появится также и около катодной зоны на проводнике *AB* в месте входа тока.

Электродвижущие силы, определяющие силу коррозионного тока, при наличии блуждающих токов, тоже могут быть очень высокими, так что на



Фиг. 179. Чугунная труба, пострадавшая от коррозии вследствие блуждающих токов (Маас)

катодных участках может даже выделяться свободный водород. Ток силой 1 А в течение 1 года разрушает около 10 кг железа, 11 кг меди или 37 кг свинца.

На фиг. 179 и 180 изображены примеры коррозионных разрушений чугунной и цинковой труб. Коррозия свинцовых оболочек за счет блуждающих токов представляет особую опасность, так как она часто принимает интеркристаллитную форму и тогда небольшой по абсолютной величине расход металла может уже привести к серьезному разрушению кабеля.

Если бы ток протекал только по металлическим проводникам без перехода в почву и обратно, то, понятно, никакого влияния коррозии блуждающими



Фиг. 180. Цинковая труба, разрушенная коррозией блуждающими токами (Маас)

токами не было бы. Чем больше часть тока, переходящего с металлического проводника (например, рельса) в почву и на другой проводник, тем выше коррозионные потери от блуждающих токов.

Величина э. д. с. между проводником и трубой в почве зависит от многих причин (напряжение в проводнике, расположение трубы относительно проводника, проводимость почвы и др.). Измерения показывают, что значения э. д. с. часто лежат в пределах 0.65—4.5 V. Плотности тока также весьма различны. При плотности тока 0.1—0.3 mA на 1 дм² местные разрушения еще мало заметны; при 0.3—0.7 mA на 1 дм² уже появляются очаги усиленной местной коррозии; при плотностях тока порядка 0.5—2.0 mA на 1 дм² отмечается очень сильное разрушение труб и проедание их насквозь. Иногда сила блуждающих токов достигает исключительно высоких значений. Так, например,

в районе Нью-Йорка по шестидюймовой водяной трубе в часы пик работы транспорта проходил ток силой 70 А.

Большую роль также играет характер почвы. Чем более электропроводна почва, тем большая часть тока при прочих равных условиях может ответвляться в почву и на другие проводники. Повидимому, блуждающие токи приносят гораздо больше вреда в глинистых почвах, чем в песчаных.

Борьба с коррозией блуждающими токами возможна в следующих направлениях:

1. Улучшение проводимости металлического проводника (рельса); надежное соединение стыков трамвайных рельсов, увеличение числа отрицательных фидеров, отводящих ток от рельсов. Крайне желателен слой плохо проводящего грунта под рельсом, например щебня.

2. Изоляция труб и других металлических проводников при помощи изолирующих покрытий (асфальтовых и битумных). Следует, однако, сказать, что покрытия плохого качества в анодной части могут даже ухудшить дело, так как коррозия, уменьшившись по площади, станет более интенсивной.

3. Применение электродренажа. В некоторых случаях хорошие результаты получаются при соединении проводниками всех подземных сооружений и присоединении их к отрицательному электрическому проводу. Тогда теоретически ток должен течь только по металлу и нигде не переходить в почву. Однако при неправильном применении этого метода, если не все подземные сооружения учтены и входят в систему электродренажа, может получиться даже усиление коррозии в некоторых частях подземных конструкций. В ряде случаев с успехом применялась также анодная защита.

Очень сильные разрушения блуждающие токи могут вызвать в железном каркасе железобетона, особенно если для работы в зимних условиях к бетонной массе добавлялись хлористые соли. Бетон при этом становится электропроводным, а присутствующие хлор-ионы способствуют разрушению возникающих на железе под действием щелочного цемента защитных пленок. Кроме того, в процессе коррозии образующийся хлорид железа реагирует с щелочью цемента, образуя гидратированную окись железа с большим увеличением объема. В результате бетон трескается, что ведет к еще более сильной коррозии и быстрому разрушению всей конструкции. В Америке ряд железобетонных зданий и мостов разрушились по этой причине.

Блуждающие токи могут возникать не только от трамвая или пригородной электрической железной дороги. Плохая изоляция проводов постоянного тока в фабрично-заводских помещениях тоже может привести к появлению „собственных“ блуждающих токов, которые при благоприятных условиях в состоянии стать причиной коррозии трубопроводов, ванн, аппаратуры и другого оборудования. На кораблях, в доках блуждающие токи могут возникнуть при сварочных работах, если один из полюсов присоединится к корпусу корабля. Неправильно выполненная проводка на корабле (плохая изоляция, однопроводная система) тоже может привести к появлению блуждающих токов и разрушению корпуса и заклепок в подводной части корабля.

Б. ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ

§ 8. Периодическая система и химическая стойкость металлов [1]

Рассмотрим положение металлов в периодической системе в связи с их химической стойкостью. Как уже многократно отмечалось нами, химическая стойкость металла не есть простая однозначная характеристика; металл, стойкий в одних условиях, не стоек в других. Все же можно дать грубо приближенную оценку химической стойкости для наиболее изученных и практически наиболее нам знакомых металлов в связи с их положением в периодической системе элементов (табл. 18). Отметим прежде всего несколько необычное

Таблица 18

Периодическая система элементов

0	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	Переходные элементы	IB	II B	IIIB	IVB	V B	VIB	VII B
1 H	3 Li	4 Be	5 B								6 C	7 N	8 O	9 F	
10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al									14 Si	15 P	16 S	17 Cl
18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As
36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb
54 Xe	55 Cs	56 Ba	57-71 Лантаноиды	58 Ce											
			72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po
86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 UX ₂	92 U									
Щелочные металлы	Металлы групп A						Переходные металлы				Металлы групп B				Неметаллы



Вещия неустойчивые



Неустойчивые



Вещия устойчивые

расположение элементов в таблице — здесь группы *A* сосредоточены в левой части таблицы, группы *B* — в правой части и переходные элементы — в средней. Неметаллы отделены от металлов жирной чертой. Химическая стойкость наименее и наиболее стойких металлов показана в таблице при помощи условных обозначений (помещены внизу таблицы).

Группу *IA* составляют щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs). Это химически наименее устойчивые металлы. Они легко разрушаются в воде с выделением водорода.

В группе *IIA* находятся щелочно-земельные металлы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), также мало устойчивые химически, хотя все же их коррозионная устойчивость значительно выше, чем в группе *IA*. Окислы Be и Mg нерастворимы в воде, и поэтому повышенная коррозионная стойкость для этих металлов в условиях влажной атмосферы и некоторых водных растворов связана с защитными свойствами образующихся на них пленок.

Интересно отметить, что Sr, окисел которого легко растворим, корродирует в воде, но оказывается довольно стойким в концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 вследствие образования нерастворимых защитных пленок.

Группа *IIIA* содержит только один технически важный металл — Al. Химическая стойкость алюминия зависит от физико-химических свойств пленки Al_2O_3 , которая образуется на нем при действии кислорода воздуха. Если удалить защитную пленку с поверхности алюминия путем амальгамирования или обработки в щелочи, то Al оказывается весьма активным металлом и быстро корродирует в воде с выделением водорода.

В группе *IV A* нет технически важных металлов. В группе *VA* находятся металлы Nb и Ta, высокая химическая стойкость которых связана, повидимому, с наличием прочных защитных пленок. Важные в коррозионном отношении металлы группы *VI A* Cr и Mo принадлежат к химически стойким металлам. Коррозионная стойкость этих металлов также обусловлена легкой пассивируемостью и способностью к образованию тонких и весьма прочных защитных пленок.

В группе *VII A* находится химически мало устойчивый Mn. Последний быстро корродирует на воздухе и во многих растворах электролитов. Re, расположенный в этой же группе, повидимому, значительно более устойчив.

Переходная группа содержит ряд технически важных металлов. В верхней части группы находятся Fe, Co, Ni. Химическая стойкость этих металлов связана как с относительно легкой их пассивируемостью, так и с малой скоростью реакции перехода ионов металла в раствор и малой скоростью разряда ионов. В этой же группе находятся весьма химически стойкие металлы Pt, Ir, Os, Rh, Pd.

Стойкость этих металлов, повидимому, является их внутренним свойством, хотя известно, что Pt принадлежит к числу легко пассивирующихся металлов.

В группе *IB* находятся относительно стойкие металлы — Cu, Ag и весьма химически стойкие — Au. Следует отметить малую стойкость Cu и Ag по отношению к сернистым соединениям. Химическая стойкость металлов этой группы увеличивается сверху вниз, т. е. с увеличением атомного номера элемента.

Следующая группа *IIB* включает технически важные Zn, Cd, Hg. Здесь химическая стойкость также повышается с увеличением атомного номера. Первые два металла — Zn и Cd — химически не стойки и легко корродируют в разбавленных растворах кислот. Ртуть по коррозионной стойкости сильно отличается от предыдущих металлов и приближается к меди и серебру.

Группа *IIIB* не содержит технически важных металлов. Металлы группы *IVB* (Sn, Pb) и группы *VB* (As, Sb, Bi) химически довольно стойки и медленно корродируют в растворах солей и неокислительных кислот. Высо-

кая химическая стойкость Pb в растворах H_2SO_4 несомненно определяется образованием защитной пленки $PbSO_4$.

Как уже было отмечено раньше (гл. III), металлы групп А (начиная со второй группы) и переходных групп склонны давать защитные пленки. Химическая стойкость этих металлов часто связана с физико-химическими свойствами защитных пленок. Металлы групп В образуют защитные пленки в значительно меньшей степени (хотя и здесь имеются случаи возникновения хороших пленок, например Pb в H_2SO_4), и химическая стойкость их связана, повидимому, с природой самого металла. Отметим, наконец, что наиболее химически стойкие металлы находятся в центральной части таблицы в группах VIII (Os, Ir, Pt) и IB (Au).

§ 9. Влияние внутренних напряжений и деформаций [1]

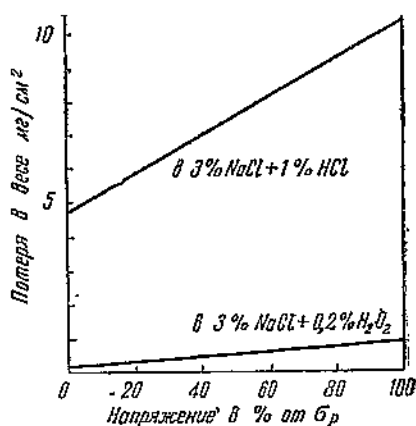
Сооружения и машины в эксплуатации подвергаются разнообразным, иногда весьма сложным напряжениям. Кроме того, современная техника уже применяет изделия и детали, изготовленные из деформированных материалов без последующего отжига и несущие значительные внутренние напряжения. Поэтому фактор напряжений и деформаций и в коррозионной области нельзя оставить без рассмотрения.

Большой экспериментальный материал показывает, что напряжения и деформации всегда увеличивают скорость коррозии и часто ухудшают ее распределение, переводя ее из равномерной или местной в интеркристаллитную.

На фиг. 181 приведено влияние напряжений при растяжении на скорость коррозии алюминия в различных растворах. Здесь напряжения выражены в процентах от значения напряжения, отвечающего пределу пропорциональности материала. Диаграмма показывает, что с повышением напряжения линейно увеличивается и скорость коррозии. Для латуни в растворе 0.5N HCl, для железа в 0.5N HCl и для дуралюмина в растворе 1N NaCl + 1% HCl кривые получаются с резким подъемом при достижении некоторого значения приложенного напряжения. В случае дуралюмина, латуни и железа было отмечено превращение равномерной коррозии в интеркристаллитную. Напряжения при кручении и другие виды напряженного состояния также заметно усиливают коррозию. Если скорость коррозии контролируется притоком кислорода, то напряжения по понятным причинам могут и не повлиять на общую скорость коррозии.

Деформация металла действует в том же направлении, как и напряженное состояние, т. е. увеличивает скорость коррозии и имеет тенденцию превращать ее в интеркристаллитную. Отжиг деформированного металла и возвращение его к первоначальному состоянию может снова снизить скорость коррозии до нормальных значений и предотвратить появление интеркристаллитной коррозии. Особенно большое практическое значение имеет интеркристаллитное разрушение деформированных латуней. Это явление носит название „сезонного растрескивания“ или „сезонной хрупкости“.

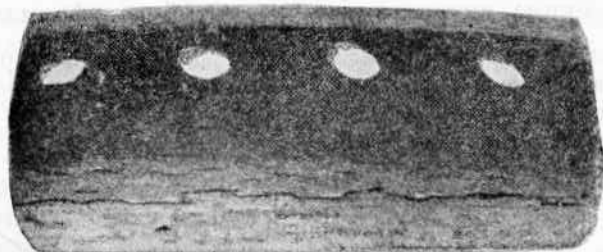
Под действием некоторых реагентов, например $(NH_4)_2SO_4$, NH_4OH , ртутных солей, деформированная латунь подвергается быстрой интеркристал-



Фиг. 181. Зависимость скорости коррозии алюминия от напряжения (Крениг)

литной коррозии и дает трещины. Следует отметить, что далеко не всякая среда вызывает интеркристаллитное разрушение. Так, например, деформированная латунь в растворе азотной кислоты корродирует равномерно и не обнаруживает разрушений интеркристаллитного типа. Сезонному растрескиванию подвержены как α -так и β -латуни.

Иногда процесс идет столь интенсивно, что материал самопроизвольно расслаивается на отдельные „волокна“ или распадается на небольшие частицы. От сезонного растрескивания страдают конденсаторные трубки паросиловых установок, латунные коробки, изделия из прессованной латуни, работающие в воздухе и в земле, и т. д. В качестве основной меры борьбы с сезонным растрескиванием следует указать на снятие напряжений путем



Фиг. 182. Трещины на сгибе котельного листа (Парр и Штрауб)

отжига. Для латуни 70% Cu, 30% Zn отжиг должен производиться при 275° в течении часа, для латуни 60% Cu, 40% Zn достаточен 3-часовой отжиг при 100-125°.

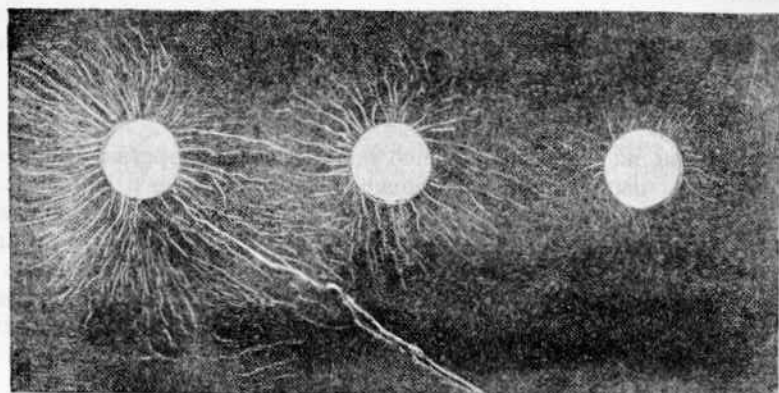
Напряжения играют большую роль также и в появлении так называемой каустической хрупкости железа и стали: „Каустическая хрупкость“ возникает при действии на железо и сталь щелочей при повышенной температуре и представляет собой резкое понижение пластичности материала вследствие разрушения границ между зернами. Это явление имеет большое практическое значение, так как каустическая хрупкость угрожает паровым котлам высокого давления и химической аппаратуре, соприкасающейся с растворами щелочей, особенно при повышенной температуре и давлении. При современных методах подготовки питательной воды для котлов последняя может обладать некоторой щелочностью. Кроме того, приходится считаться и с естественной щелочностью питательной воды в некоторых районах. Двууглекислый натрий в питательной воде разлагается в котле при повышенной температуре и давлении с образованием едкого натра.

В условиях работы парового котла щелочь может действовать на железо с образованием феррата натрия Na_2FeO_2 и водорода. Коррозионный процесс идет преимущественно по границам между кристаллитами напряженного металла. Начавшись, процесс может усиливаться вследствие того, что внутренние напряжения отделяют зерно от зерна по ослабленным границам; образуется трещина, и вода получает возможность еще глубже проникать в металл, в связи с чем происходит дальнейшее распространение интеркристаллитной коррозии.

Возможно, что некоторую роль в ухудшении качества металла играет также поглощение выделяющегося водорода металлом.

На фиг. 182 изображен кусок котельного листа с трещинами на сгибе. Трещины образуются также около заклепок и по самим заклепкам (фиг. 183). Интеркристаллитный характер трещины виден на фиг. 184. Каустическая хрупкость появляется также и на железных листах и заклепках бочек с ще-

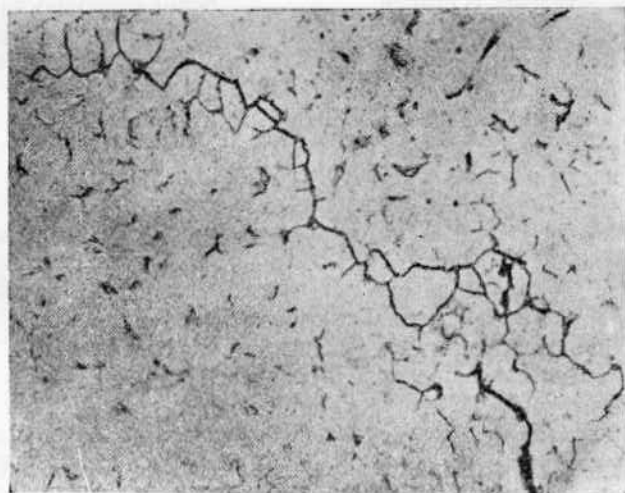
лостью, на котлах и других аппаратах химической промышленности, соприкасающихся с растворами щелочей, особенно при высоких их концентрациях и при повышенных температурах и давлениях.



Фиг. 183. Сетка трещин около заклепочных отверстий

Меры борьбы с каустической хрупкостью состоят в подборе соответствующих материалов и в надлежащей обработке питательной воды котлов высокого давления.

Особенно легко появляется каустическая хрупкость на стали с высоким содержанием азота. Хорошо сопротивляются каустической хрупкости стали, содержащие никель. Практическое распространение получили стали, содержащие от 3 до 5% никеля.



Фиг. 184. Интеркристаллитная коррозия котельного листа (Парр и Штрауб)

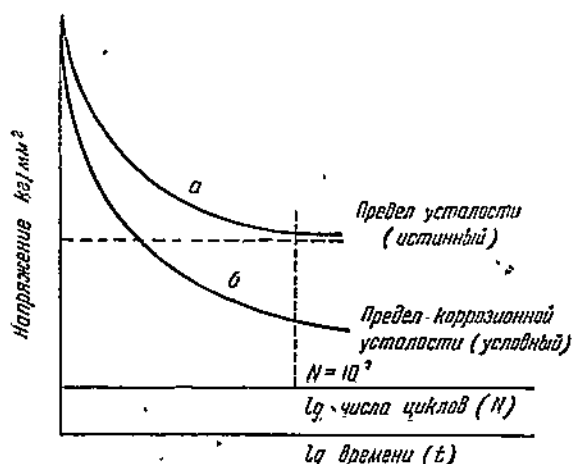
Для уменьшения каустической хрупкости к котельной воде прибавляют сернистый натрий, так как в этом случае при достижении опасной концентрации щелочи в швах и зазорах выпадает осадок сульфата, который и защищает металл от действия щелочи. Замена карбоната натрия при смяг-

чении котельной воды фосфатом натрия тоже может дать положительные результаты.

Механизм влияния внутренних напряжений и деформаций на коррозию окончательно еще не выяснен. Несомненно, важную роль играет здесь изменение потенциала межкристаллитных границ, связанное с общим понижением потенциала при упругом или пластическом напряжении металла (гл. III).

§ 10. Коррозионная усталость [1].

Многие детали машин одновременно подвергаются действию коррозионно-активной среды и переменных напряжений. Сами по себе переменные напря-



Фиг. 185. Диаграмма Вёлера для чистой усталости и коррозионной усталости

Результаты испытания материала на усталость можно выразить при помощи так называемой диаграммы Вёлера (фиг. 185). Здесь на оси абсцисс отложены логарифмы числа циклов знакопеременной нагрузки до разрушения образца, а на оси ординат соответствующие напряжения в килограммах на 1 мм². Если известно число циклов в минуту, то на оси абсцисс можно построить также и шкалу времени. Из диаграммы следует, что ниже определенного значения напряжения (предела усталости) материал не разрушается и при очень большом числе циклов, так как кривая *а* начинает идти параллельно оси абсцисс. Для большинства металлических материалов характерен такой именно вид диаграммы усталости. Одновременное действие переменных напряжений и коррозии весьма сильно понижает кривую Вёлера. При этом оказывается, что материал уже не имеет истинного предела усталости, так как кривая все время понижается (кривая *б*). Это и понятно, так как если бы даже переменные напряжения отсутствовали совсем, образец через какой-то длительный промежуток времени разрушился бы от „чистой“ коррозии. Таким образом, предел коррозионной усталости, т. е. предел усталости при одновременном действии и переменных напряжений и коррозии, можно определить, если задаться определенным числом циклов. Особенно следует подчеркнуть, что влияние коррозионной усталости значительно сильнее, чем сумма раздельного влияния коррозии и усталости. В табл. 19 приведены данные значений предела коррозионной усталости по сравнению с обычным пределом усталости для различных материалов. В этой же таблице приведены значения предела прочности при растяжении, характеризующие статическую прочность материала.

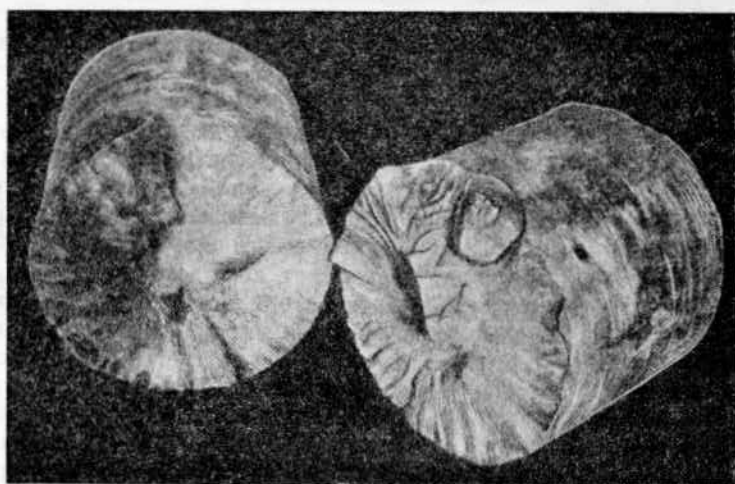
жения, как известно, вызывают явления усталости металла, и если переменные напряжения достигают величины предела усталости (или предела выносливости) материала, то через некоторое число циклов развивается трещина усталости, и деталь разрушается. Чем больше превышают знакопеременные напряжения предел усталости, тем короче продолжительность жизни детали. Отметим еще, что все факторы, способствующие концентрации напряжений (надрезы, резкие переходы толщины детали, отверстия, грубая обработка поверхности) сильно понижают предел усталости детали.

Таблица 19

Коррозионная усталость металлов
(по Эвансу)

Металл	Предел прочности, кг/мм ²	Предел усталости при 5.10 ⁷ циклов, кг/мм ²	Предел коррозионной усталости при 5.10 циклов, кг/мм ²	
			пресная вода	морская вода
Сталь углеродистая (0.25%С) . . .	39	16,5	12	—
Медистая сталь (0.15%С, 1%Cu) .	42	22	14	6,0
Никелевая сталь (3.7%Ni, 0.25%С)	63	34	15,5	11,5
Хромо-никелевая сталь (1.5%Ni, 0.73%Cr, 0.28%С)	97	47	11,5	9,5
Хромистая нержавеющая сталь (13%Cr, 0.11%С)	62	38	26	21
Хромо-никелевая нержавеющая (18%Cr, 8%Ni, 0.15%С)	60	28	17,5	—
Никель	53	24	16	—
Медь	21	7	7	—
Алюминиевая бронза (7.5%Al) .	63	23	18,5	16
Дуралюмин	56	13	7,5	6
Сталь для азотизации (1.6%Cr, 0.9%Al, 0.3%Mo, 0.25%С)				
Неазотированная		51	8	
Азотированная		58	39	

С коррозионной усталостью приходится считаться во многих областях техники. На фиг. 186 изображены части вала парового вала, разрушен-



Фиг. 186. Излом парового вала (Гаф)

ного вследствие коррозионной усталости. Сильно страдают от коррозионной усталости оси и штоки насосов, роторы, диски и лопатки турбин, стальные тросы при эксплуатации их в морской воде, трамвайные и железнодорожные рессоры, расчалки гидросамолетов, детали экскаваторов и горных машин охлаждаемые валки прокатных станов, пароперегреватели и т. д.



Фиг. 187. Транскристаллитные трещины в мягком железе, развившиеся под влиянием коррозионной усталости в морской воде $\times 750$ (Гаф)

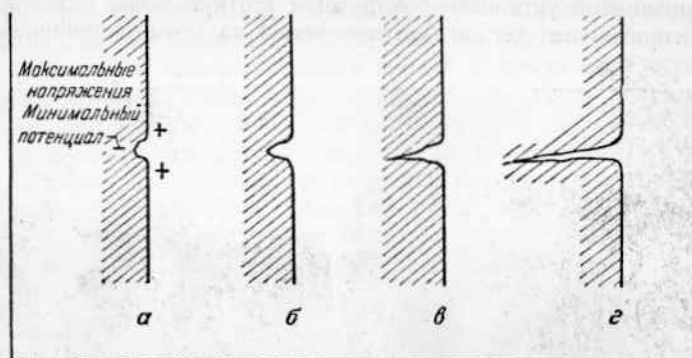
Переменные напряжения вовсе не вызывают усиления общей коррозии. Ускоренное разрушение деталей происходит от преждевременного появления трещин коррозионной усталости. Эти трещины несколько отличаются от обычных усталостных трещин. В случае коррозионной усталости часто получается сетка микроскопических трещин, переходящих в крупную трещину, тогда как в случаях обычной усталости, как правило, наблюдается возникновение одной трещины.



Фиг. 188. Транскристаллитная трещина на образце стали 18% Cr, 8% Ni, 10% W, разрушенном вследствие коррозионной усталости. Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\times 100$ (Гаф)

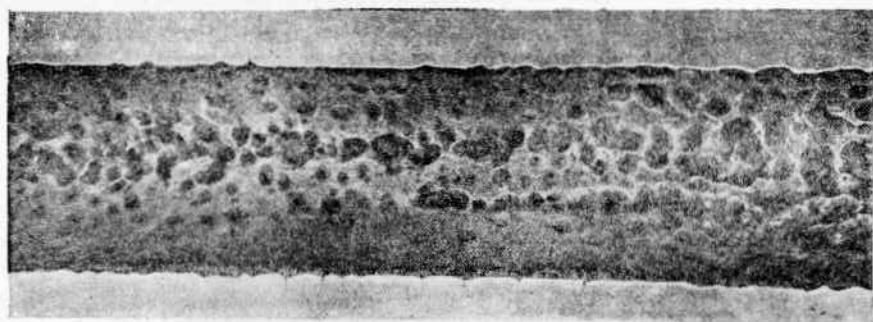
Трещины коррозионной усталости могут быть как транскристаллитного, так и межкристаллитного типа. На фиг. 187 и 188 изображены типичные трещины коррозионной усталости.

Механизм разрушения от коррозионной усталости можно представить себе следующим образом: сначала на поверхности металла в результате коррозионного процесса возникают небольшие местные поражения, например в форме неглубокого питтинга (фиг. 189). Такой питтинг будет действовать подобно запилу в качестве концентратора напряжений, причем максимальные значения напряжений будут на дне питтинга. По этой причине дно питтинга будет иметь более отрицательный потенциал, чем стенки питтинга и внешняя поверхность металла, и, следовательно, оно будет анодным участком. Понижение потенциала на дне питтинга может быть связано как с разрушением возникающей защитной пленки под действием переменных напряжений, так и с чистым эффектом напряжения (гл. IV, § 7). Таким образом, питтинг будет иметь тенденцию углубляться, что и изображено на последовательных стадиях развития трещины (б, в, г) на фиг. 189. Углубление трещины приводит к тому, что она будет становиться все более узкой и острой. При этом факторы усталости будут играть все более



Фиг. 189. Схема развития трещины коррозионной усталости (по Эвансу)

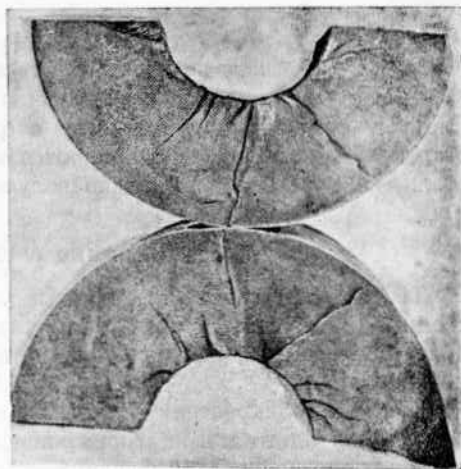
и более важную роль в дальнейшем развитии трещины и окончательном разрушении материала. На фиг. 190 приведен разрез охлаждаемого изнутри



Фиг. 190. Поршневый шток морского дизеля, разрушившийся под влиянием коррозионной усталости (Гаф)

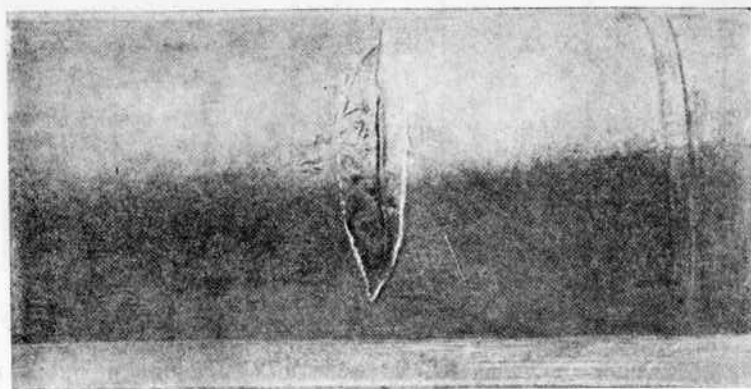
водой поршневого штока морского дизеля. На охлаждаемой поверхности видны начальные маленькие трещины коррозионной усталости. Вид излома от коррозионной усталости этой детали приведен на фиг. 191. Трещина коррозионной усталости на валике водяной помпы изображена на фиг. 192. Форма разрушения трубок перегревателя вследствие коррозионной усталости приведена на фиг. 193.

Многие факторы, уменьшающие коррозию вообще, уменьшают также и эффект коррозионной усталости. Если удалить из раствора кислород или добавить достаточное количество хроматов, то предел коррозионной усталости повышается. Предел коррозионной усталости для нержавеющей сталей выше, чем для углеродистых или низко легированных. Чрезвычайно высокий



Фиг. 191. Излом поршневого штока (Гаф)

предел коррозионной усталости обнаружили азотированные изделия (табл. 19). Обычно азотированные детали изготавливаются из хромо-алюминиевых сталей.



Фиг. 192. Трещины коррозионной усталости валика водяной помпы (Гаф)



Фиг. 193. Трещины на трубках пароперегревателя, появившиеся вследствие коррозионной усталости

Следует отметить, однако, что в ряде случаев кроме хромо-алюминиевых сталей можно с успехом применить более вязкие хромо-молибдено-ванадиевые стали, на которых тоже можно получить прекрасный азотированный слой.

§ 11. Влияние состояния поверхности

Тонкая обработка поверхности, как правило, повышает коррозионную стойкость. В гл. 1 уже было сказано, что защитная пленка оказывается более совершенной на тонко обработанной поверхности, чем на грубо обработанной.

Конечно, если реагент обладает очень высокой коррозионной активностью, и коррозия идет быстро, то разница в скорости коррозии для различно обработанных поверхностей невелика, так как уже через очень короткое время состояние поверхности под влиянием коррозионного разрушения выравнивается.

Тонкая обработка поверхности (тонкая шлифовка, полировка) особенно важна в случае атмосферной коррозии. Начальные очаги коррозии на полированной поверхности возникают значительно позже, чем на грубообработанной. Тонкая обработка поверхности повышает также предел коррозионной усталости.

Свеже обработанная поверхность, например непосредственно после обработки пескоструйкой, часто бывает очень нестойкой, и на ней легко возникают очаги коррозионного разрушения. Только после некоторого пребывания на воздухе и создания естественной защитной пленки коррозионная стойкость принимает нормальное значение. Поэтому свеж обработанные поверхности деталей следует особенно тщательно оберегать как в условиях производства, так и хранения на промежуточных и окончательных складах. Сильную коррозию свеж обработанной поверхности может вызвать также пот на руках при „захватывании“ деталей. Поэтому в точном машиностроении (производство приборов, шарикоподшипников, измерительного инструмента) приходится на некоторых операциях работать в резиновых или замшевых перчатках. Частое мытье рук также дает хорошие результаты. Для защиты свеж обработанных деталей прибегают к тщательной промывке их, пассивированию в фосфорнокислых реагентах, и к временным смазкам. Большую роль играет также надлежащий состав и введение ингибиторов в эмульсии, применяемые для облегчения механической обработки деталей на станках.

§ 12. Структура металла и химическая стойкость [2, 3, 4]

а. Чистые металлы. Влияние величины зерна

Исследование коррозии латуней в разбавленных кислотах, а также изучение коррозии конденсаторных трубок паровых установок показали, что величина зерна мало влияет на скорость коррозии. Скорость коррозии железа и алюминия по имеющимся данным тоже мало зависит от величины зерна. Только в том случае, если на границе зерен происходит выделение примесей и условия таковы, что коррозия принимает интеркристаллитный характер, можно ожидать заметного усиления коррозии по границам зерен при увеличении величины зерна. Общая протяженность границ у крупнокристаллитного металла будет меньше, чем у мелкокристаллитного, и, следовательно, интенсивность коррозии на единицу длины границы будет больше.

б. Гетерофазные сплавы

Все сплавы мы разделим на две группы—гетерофазные и гомофазные. Первая группа включает сплавы, состоящие более чем из одной структурной составляющей, вторая группа—сплавы лишь из одной структурной составляющей. Ко второй группе будут относиться только твердые растворы, так как сплавы, представляющие собой интерметаллические соединения в чистом виде, не имеют какого либо практического применения.

Среди гетерофазных сплавов выделяется практически важная группа эвтектик (и эвтектоидов); такие сплавы, как силумин, углеродистая сталь с 0.9% углерода, относятся к этой группе.

При разборе коррозионного поведения гетерофазных сплавов нам приходится считаться со следующими условиями:

1. Значение начальных электродных потенциалов структурных составляющих и разделение в связи с этим поверхности сплава на анодные и катодные участки. Крайними случаями здесь будут: 1) $F_A \gg F_K$ и 2) $F_K \gg F_A$, где F_A —площадь анодных участков и F_K —площадь катодных участков.

Если площадь анодной составляющей невелика по сравнению с катодной площадью и анодная составляющая равномерно распределена в катодной, то

с самого начала коррозии анодные участки могут подвергнуться чрезвычайно интенсивному и быстрому разрушению, так что уже через короткое время на поверхности сплава не будет анодных участков, и коррозия будет идти дальше уже за счет коррозионных пар какого-то другого тела. Примером этого рода является поведение составляющих Mg_2Si при коррозии в морской воде алюминиевых сплавов, содержащих наряду с другими элементами так же небольшие (до 1%) количества магния и кремния. Очень быстро маленькие участки этой составляющей разрушаются и на их месте остаются видимые под микроскопом темные питтинги, отчасти заполненные продуктами коррозии.

Катодные включения в основной анодной составляющей, если только они не сильно поляризуются, будут, конечно, вызывать сильную коррозию анодной основы — вопрос, который уже подробно разбирался в гл. III и IV.

2. Распределение анодных и катодных участков в связи с особенностями структуры сплава. Крайние случаи будут:

1) меньшая по площади составляющая равномерно распределена в основной составляющей в виде включений,

2) меньшая по площади структурная составляющая сосредоточена по границам зерен.

При равномерном распределении составляющих сплав оказывается менее склонным к интеркристаллитной коррозии, чем при сосредоточении одной из составляющих по границам зерен. Однако не следует думать, что интеркристаллитная коррозия связана только с характером распределения составляющих. Мы уже встречались в предыдущем параграфе с влиянием напряжений на латуни (гомофазный сплав) и возникающей при этом интеркристаллитной коррозии. В ряде случаев анодная составляющая, содержащаяся в сплаве даже в относительно небольшом количестве, может быть распределена в нем так, что она непрерывно пронизывает весь сплав. Тогда сплав может разрушаться чрезвычайно быстро, так как коррозия будет быстро проникать в глубь металла, частицы катодной составляющей станут выпадать, обнажая новые участки анодной составляющей, и т. д.

Если разрушение идет преимущественно на одной фазе, то коррозия носит название избирательной. Этому типу коррозии часто подвержены двухфазные латуни. Разрушению при этом подвергается только β -фаза, расположенная по границам зерен α -фазы.

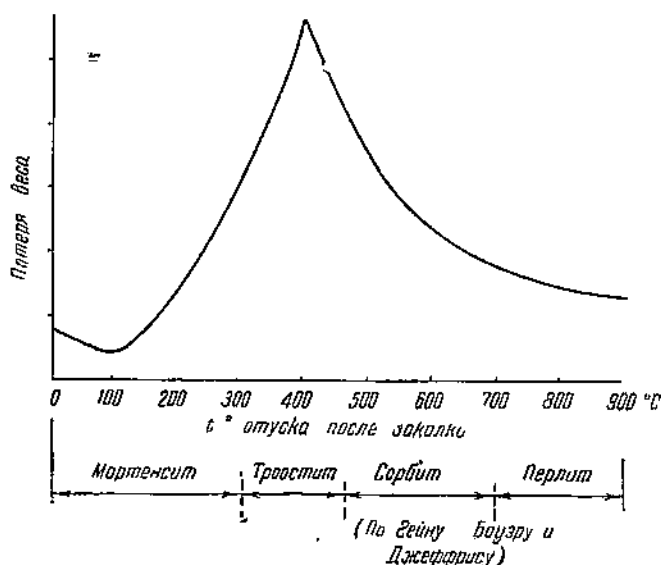
3. Величина структурных составляющих. В случае эвтектик уменьшение величины структурных составляющих часто приводит к заметному повышению коррозионной стойкости. Так, например, эвтектика $Zn-Cd$ с крупными составляющими быстро разрушается в разбавленной соляной кислоте. Однако если путем закалки получить в этом сплаве тонкую структуру эвтектики, то раствор соляной кислоты действует уже значительно медленнее. Аналогично ведет себя и сплав $Cu-Ag$ в растворе аммиака.

Для некоторых сплавов имеется критическое значение величины структурных составляющих, отвечающее максимальной скорости коррозии. Как больший, так и меньший размер микроструктурных составляющих (по сравнению с критическим значением) приводит к понижению скорости коррозии.

На фиг. 194 изображена зависимость скорости коррозии закаленной эвтектоидной стали (0,9% C) в растворе H_2SO_4 от температуры отпуска. При отпуске закаленной стали, можно предполагать, происходит выделение и постепенное укрупнение частичек Fe_3C , играющих в этом случае роль катодных составляющих. Максимум коррозии отвечает температуре отпуска 400°. При дальнейшем повышении температуры отпуска происходит коагуляция частиц Fe_3C и, следовательно, уменьшение числа микроэлементов. Левая понижающаяся часть кривой относится к началу распада мартенсита, когда частицы Fe_3C еще очень малы. В этом случае наблюдается также более слабая

работа микропар. Возможно что понижение кривой на этом участке связано еще и со снятием внутренних напряжений.

4. Поляризационная характеристика структурных составляющих. Анодная поляризация по понятным причинам будет особенно важна в том случае, если анодная составляющая по площади значительно



Фиг. 194. Коррозия эвтектоидной стали (около 0.9% C), закаленной и отпущенной от различных температур в 1% H_2SO_4 через 72 часа

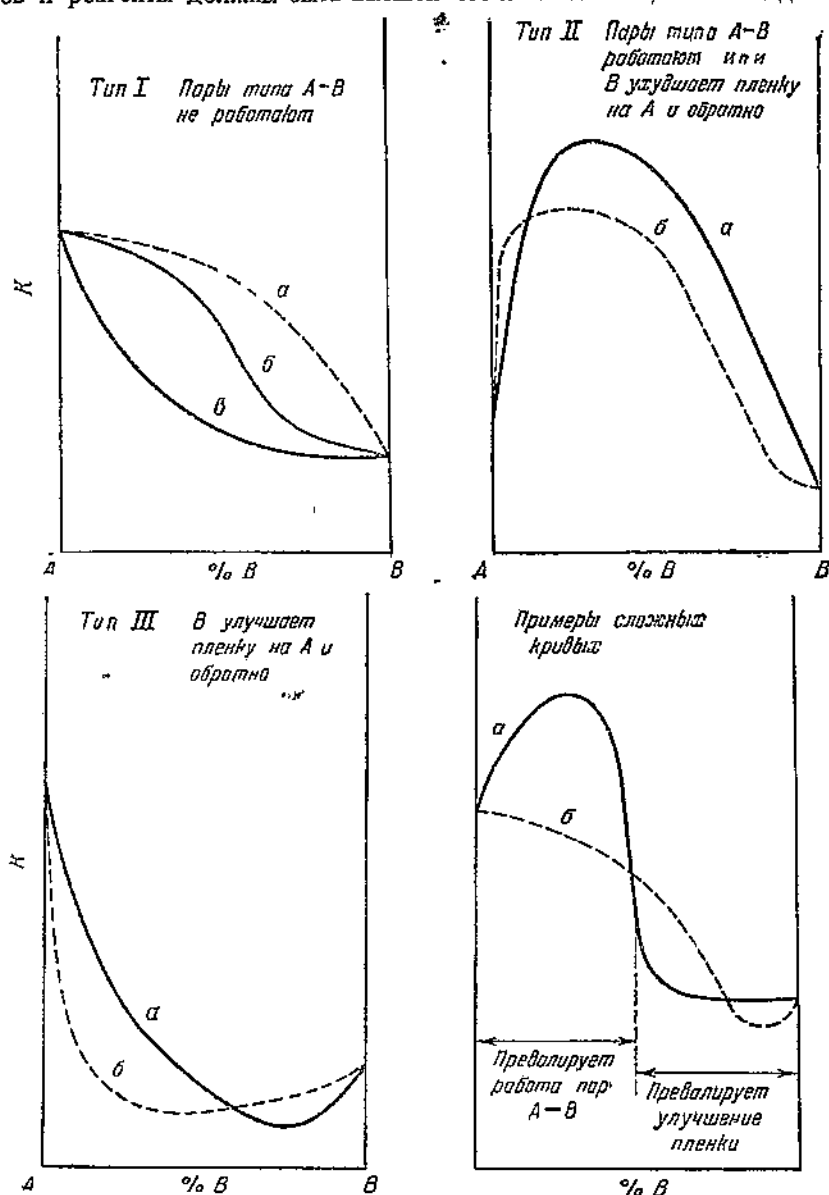
меньше катодной. Если процесс идет с выделением водорода, то важной характеристикой катодной составляющей будет перенапряжение водорода на ней, конечно учитывая условия коррозии, т. е. pH, присутствие посторонних ионов в растворе и т. д. В случае, если перенапряжение на катодной структурной составляющей выше чем на возможных примесях в металле, то, конечно, катодные участки будут слабо ускорять коррозию анодной составляющей, т. е. будут слабыми катодами, и вполне возможны случаи, когда коррозионный процесс будет определяться коррозионными парами, возникающими не за счет рассматриваемой гетерогенности сплава, а вследствие присутствия каких-то других примесей или даже макронеоднородности границы металл-раствор. В случае процессов с окислительной депполяризацией структурная неоднородность по причинам, уже изложенным выше (гл. IV), может и не влиять прямо на скорость коррозии.

5. Вторичное выделение более благородного компонента. Этого вопроса мы уже касались в гл. III. Вторичное выделение, как правило, увеличивает скорость коррозии.

6. Возможность образования нерастворимых пленок продуктов коррозии в непосредственной близости у металла. В случае малой величины структурных составляющих больше оснований получить однородную защитную пленку, чем в случае относительно крупных структурных составляющих. Могут быть случаи, когда возникновение второй фазы будет ухудшать пленку и понижать химическую стойкость сплава.

Мы видим, таким образом, что вопрос о коррозии даже простейших бинарных гетерофазных сплавов очень сложен, и поэтому неудивительно, что в этой части учения о коррозии так много противоречий и неразрешенных еще вопросов. Надо сказать, что и строго проверенных экспериментальных

данных здесь мало. Трудность экспериментального изучения коррозии сплавов заключается также и в том, что исходные материалы для приготовления сплавов и реагенты должны быть высшей степени чистоты, часто недоступно?



Фиг. 195. Схема зависимости коррозии от состава для бинарных гетерофазных сплавов (Акимов)

для многих лабораторий, особенно если опыты требуют значительных количеств материалов. Если учитывать важнейшие факторы, т. е. электрохимический характер анодной и катодной составляющей и влияние состава сплава на пленку (как в сторону улучшения, так и в сторону ухудшения защитных свойств), можно схематически изобразить зависимость коррозионной стойкости от состава бинарных гетерофазных сплавов в виде трех типичных диаграмм (фиг. 195), где а, б, в — отдельные примеры для каждого типа диаграммы.

В случае коррозии гетерофазных сплавов результаты испытаний часто зависят от методов измерений. Если коррозия имеет избирательный характер и если разрушаемая составляющая сплава пронизывает в виде сплошной сетки весь металл, то могут получиться результаты, аналогичные интеркристаллитной коррозии, т. е. при относительно небольших весовых потерях (или даже увеличении в весе) произойдет сильное понижение механических свойств сплава после коррозии. Это, конечно, относится к случаям действия не очень сильных коррозионных агентов (например, пресная и морская вода), когда нерастворимые продукты коррозии менее электроположительной составляющей остаются в металле и не происходит выпадения более благородных зерен.

В учении о коррозии широко распространено мнение о безусловном превосходстве в смысле коррозионной стойкости гомофазных сплавов над гетерофазными. В большем числе случаев это положение справедливо. Однако случаи, когда гетерофазный сплав также весьма химически устойчив, далеко не редки. Так, например, коррозионно-стойкий силумин представляет, в основном, эвтектику из алюминия и кремния; эвтектика $Pb-Bi$ в растворе H_2SO_4 устойчивее, чем исходный Bi ; весьма коррозионно-стойкие сплавы железа с кремнием обладают структурой — твердый раствор (Fe, Si) + эвтектика $(Fe, Si - Si)$.

в. Твердые растворы

Исследуя химическую стойкость твердых растворов, Густав Тамман экспериментально установил замечательную закономерность, называемую законом Таммана, или „законом $\frac{1}{8}$ “.

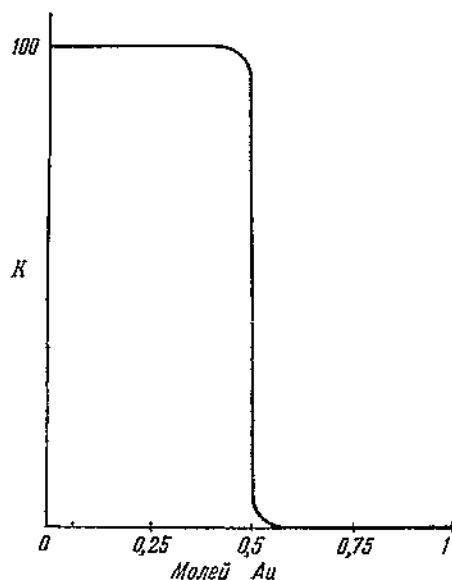
Предположим, мы имеем систему $Cu-Au$, образующую, как известно, непрерывный ряд твердых растворов. Будем определять химическую стойкость сплавов этой системы в таком реагенте, который бы сильно действовал на один компонент и совсем не действовал на другой. Таким реагентом может быть крепкая азотная кислота, быстро разрушающая медь и практически не реагирующая с золотом.

Результаты определения химической стойкости этой системы в растворе HNO_3 изображены на фиг. 196. Здесь на оси абсцисс отложен состав сплавов, в долях моля. Ноль на оси абсцисс будет соответствовать 1 Mol Cu , единица — 1 Mol Au . Числовые значения на оси абсцисс обозначают части моля Au в сплаве. На оси ординат отложены значения химической стойкости золота, т. е. практически полной его нерастворимости в данных условиях.

Из диаграммы следует, что при содержании золота выше 0.5 Mol сплавы оказываются полностью устойчивыми, не отличаясь в этом отношении от чистого золота.

При содержании золота ниже 0.49 Mol сплавы по химической стойкости практически очень близки к меди. Таким образом, в очень узком пределе 0.49—0.5 Mol происходит очень резкое изменение химической стойкости сплавов — от полной неустойчивости к полной химической устойчивости.

Подробное изучение поведения сплавов $Cu-Au$ в других растворах окало, что в некоторых реагентах отмечается также внезапное наступление



Фиг. 196. Химическая стойкость твердых растворов $Cu-Au$ в HNO_3 уд. в. 1,3 при 90° (по Тамман и Браунс)

Таблица 20

**Границы устойчивости твердых растворов Cu—Au
(по Тамману)**

Реагент	Границы устойчивости, Mol Au	Границы устойчивости, $n/8$ Mol
HNO ₃ уд. в. 1,3	0.49—0.50	4/8
PdCl ₂	0.245—0.255	2/8
(NH ₄) ₂ S	0.245—0.255	2/8
Пикриновая кислота	0.22	2/8
HgCl ₂	0.24	2/8
Соли серебра	0.08—0.15	1/8
HgCl	Нет	—
HgNO ₃	"	—
Hg(NO ₃) ₂	"	—

полной химической устойчивости сплава, как только содержание меди уменьшается ниже определенного предела. В табл. 20 приведены результаты исследования системы Cu—Au. Данные таблицы показывают, что резкое увеличение химической устойчивости наступает и в других реагентах (помимо HNO₃), но только при ином составе сплава около 0.25 и даже около 0.12 Mol Au.

Замечателен тот факт, что эти значения соответствуют $1/8$, $2/8$ и $4/8$ Mol. Изучение других систем, образующих твердые растворы, показало, что наиболее часто граница устойчивости лежит при значениях $2/8$ и $4/8$ Mol, но могут встречаться и значения $1/8$ и $7/8$ Mol. Таким образом, границы устойчивости наблюдаются при значениях $n/8$ Mol более благородного компонента. Отсюда и название найденной Тамманом закономерности „закон $n/8$ “.

Таблица 21

**Границы устойчивости в твердых растворах
(по Тамману)**

Система	Границы устойчивости в $n/8$ молей металла			
Cu—Au	1/8 Au	2/8 Au	4/8 Au	6/8 Ag
Ag—Au		2/8 Au	4/8 Au	
Zn—Au			4/8 Au	
Pd—Au			4/8 Au	
Mn—Ag	2/8 Ag			
Zn—Ag				
Ag—Pd			4/8 Pd	
Cu—Pd			4/8 Pd	
Ni—Pt	2/8 Pt			
Mg—Cd		2/8 Cd		
Cu—Ni		2/8 Ni	4/8 Ni	
Fe—Si		2/8 Si		

В табл. 21 приведены значения границ устойчивости для разных систем твердых растворов. Границы устойчивости могут наблюдаться лишь в том случае, если один из компонентов твердого раствора в данных условиях обладает весьма высокой, а другой низкой химической устойчивостью. Кроме того, в сплавах должна отсутствовать заметная диффузия. Поэтому границы устойчивости не наблюдаются в жидких сплавах, например, амальгамах.

Как видно из вышеприведенных данных, положение границы устойчивости зависит не только от самой системы твердых растворов, но и от реагента.

Реальность границы химической устойчивости на основе большого экспериментального материала надо считать доказанной. Однако в ряде случаев вообще не наблюдается границ устойчивости (табл. 20). В других же случаях граница устойчивости может оказаться значительно смещенной по отношению к теоретическому значению $1/8$. Так, например, система $\text{Cu}—\text{Pt}$ в растворах PdCl_2 , HNO_3 , HgNO_3 обнаруживает границу устойчивости при 0.27—0.32 Mol; в системе $\text{Ag}—\text{Pt}$ граница устойчивости в растворах HNO_3 , HgNO_3 , и других лежит даже при 0.35 Mol и выше. Подобные же отклонения встречаются и в других системах. Иногда граница устойчивости оказывается недостаточно резкой, в некотором интервале происходит постепенное изменение химической устойчивости сплава. Границы устойчивости наблюдаются как при действии электролитов, так и при чисто химическом действии реагентов, не являющихся электролитами (например, действие эфирного раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ на сплавы системы $\text{Mg}—\text{Cd}$, действие раствора S в CS_2 на сплавы $\text{Cu}—\text{Au}$).

Границы устойчивости отмечены также и при растворении некоторых соляных сплавов, образующих твердые растворы, например, при растворении в воде твердых растворов NaCl и AgCl (граница устойчивости при 0.5 Mol).

Защитное действие более благородного компонента в твердом растворе несомненно связано с возникновением непроницаемого для реагента „барьера“ из атомов химически стойкого компонента. О механизме образования „барьера“ было высказано несколько предположений. Во-первых, можно представить себе такое упорядоченное расположение атомов твердого раствора в пространственной решетке, что при достижении концентрации благородного компонента $1/8$, $2/8$ и т. д. молей, в сплаве появляются плоскости решетки, особенно богатые атомами нерастворимого компонента. При действии реагента на металл происходит разрушение нескольких атомных слоев сплава, пока не будут достигнуты плоскости кристаллитов, состоящие целиком из атомов благородного компонента или во всяком случае весьма богатые этим компонентом. Как только такие плоскости окажутся на поверхности, растворение сплава прекратится.

Ввиду трудностей, которые встречает гипотеза об упорядоченном распределении атомов обоих компонентов в твердых растворах, были предложены и другие гипотезы.

Так, например, высказывалась мысль о возможности разрушения сплава за счет проникновения действующего реагента вдоль „цепочек“ растворимых атомов. Были сделаны попытки рассчитать вероятность существования таких цепочек в зависимости от содержания благородного компонента.

Далее были высказаны предположения об изменении структуры поверхностного слоя сплава под влиянием действия раствора. Для сплава $\text{Cu}—\text{Au}$, содержащего 0.5 Mol Au , после обработки в растворе HNO_3 рентгенографическое исследование показало, что поверхностный слой (толщиной около 5 μ) представляет собой пространственную решетку чистого золота. Для более бедных золотом сплавов, для которых граница устойчивости лежит при $2/8$ Mol Au , поверхностный слой после действия соответствующего реагента (например, спиртовой раствор пикриновой кислоты) представляет твердый раствор, сильно обогащенный золотом по сравнению с исходным сплавом.

Повышение концентрации более благородного компонента в поверхностном слое может быть вызвано как переходом менее благородных атомов в раствор с некоторой перестройкой пространственной решетки сплава, так и вторичным обменным выделением атомов благородного компонента, перешедших в раствор при разрушении решетки. Надо сказать, что если сами по себе границы устойчивости, как экспериментальный факт, не вызывают никакого сомнения, то многочисленным попыткам объяснить существование границ устойчивости и

зависимость их от действующего реагента. можно рассматривать только как весьма несовершенные и часто односторонние гипотезы. Очевидно, вопрос еще настолько сложен и так мало разработан, что необходимо дальнейшее накопление строго проверенного фактического материала, прежде чем появится достаточно убедительная теория границ устойчивости твердых растворов.

В области коррозии твердых растворов обнаруживается еще одинаковый вид коррозионного разрушения, который можно назвать экстрагивной коррозией. Этот вид коррозии еще мало изучен; однако имеется практически важный случай экстрагивной коррозии — так называемое обесцинкование латуни.

Латуни, т. е. твердые растворы меди и цинка, часто корродируют таким образом, что из латуни в процессе коррозии удаляется только цинк, и сплав обогащается медью. Если, например, действовать на высокоцинковую ϵ -латунь раствором HCl высокой концентрации, то в раствор переходят одновременно и цинк и медь, но медь в результате вторичного выделения снова осаждается на сплаве в виде медной губки. При действии на ϵ -латунь более слабого раствора HCl или раствора уксусной кислоты, из сплава удаляется только цинк, и ϵ -латунь превращается сначала в γ -латунь, затем в β -латунь, и, наконец, остается чистая медь.

Таким образом, обесцинкование латуни возможно, повидимому, двумя путями. В одном случае в электролит переходят при разрушении решетки твердого раствора одновременно оба иона — и цинковый и медный; затем медь снова осаждается в виде неплотного слоя в результате вторичного осаждения. В другом случае из металла в электролит переходят только ионы цинка. При таком механизме процесса следует считать, что анодные реакции идут преимущественно на ион-атомах цинка, а катодные преимущественно на ион-атомах меди. В этом случае поверхность металла можно рассматривать как систему микропар замикроскопических размеров.

Как показали эксперименты, обесцинкование латуни в большой степени зависит от внешних условий. Так, например, листовой образец латуни толщиной 1 мм в растворе 1 N HCl в спокойной жидкости за 5 недель обесцинковался насквозь; при этом в растворе нельзя было обнаружить следов меди. Тот же образец в том же растворе, но при вращении образца, медленно корродировал весь без обесцинкования. Облегчение удаления ионов меди от поверхности при вращении образца привело, таким образом, к затруднению вторичного выделения меди. При анодном растворении меди, также в зависимости от условий, можно получить равномерную в отношении цинка и меди коррозию либо обесцинкование.

Обесцинкование наблюдается и в многочисленных практических случаях коррозии латуни в морской и пресной воде. Вообще латуни с более высоким содержанием цинка более склонны к явлению обесцинкования. Латуни, содержащие менее 20% Zn , не обнаруживают явлений обесцинкования. В практике при действии на латунь воды обесцинкование часто получается не сплошное, а местами. Обесцинкование сильно ухудшает свойства материала, понижая предел прочности и уменьшая удлинение. При обесцинковании может наблюдаться также появление трещин, особенно в случае напряженных деталей.

Присутствие в составе латуни небольшого количества мышьяка (0,02%) в большой степени препятствует обесцинкованию; поэтому введение добавок As применяется в практике, например при изготовлении конденсаторных трубок. Некоторые другие добавки — Sn , Ni , Al , W , Pb — также затрудняют обесцинкование, но в меньшей степени, чем As . Марганец и железо, повидимому, облегчают обесцинкование. Причины такого влияния перечисленных металлов еще не выяснены.

При рассмотрении химической стойкости твердых растворов надо учитывать также фактор упрочнения их за счет энергии образования; об этом уже говорилось в гл. III.

Л и т е р а т у р а

Раздел А

1. Мисловицер, Определение концентрации водородных ионов, перев. с нем., НХТИ, 1930.
2. Бриттон, Водородные ионы, перев. с 1 англ. изд., ОНТИ, 1936.
3. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, гл. VIII.
4. Спеллер, Коррозия железа, ОНТИ, 1936, гл. V.
5. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, гл. I.

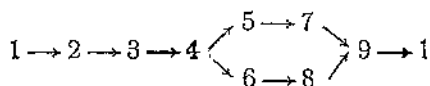
Раздел Б

1. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, гл. IX, X, XI, XII.
 2. Спеллер, Коррозия железа, ОНТИ, 1936, гл. III и IV.
 3. Скорчелетти и Шульгин, Химическое разрушение металлов, Металлургиздат, 1934, гл. I и II.
 4. Тамман, Chemische und galvanische Eigenschaften von Meschkristallreihen und ihre Atomverteilung. Химические и гальванические свойства твердых растворов и распределение атомов, Leipzig, 1919; Lehrbuch der Metallkunde, Металловедение. Leipzig, 1932, гл. к стр. 428.
-

СКОРОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИИ

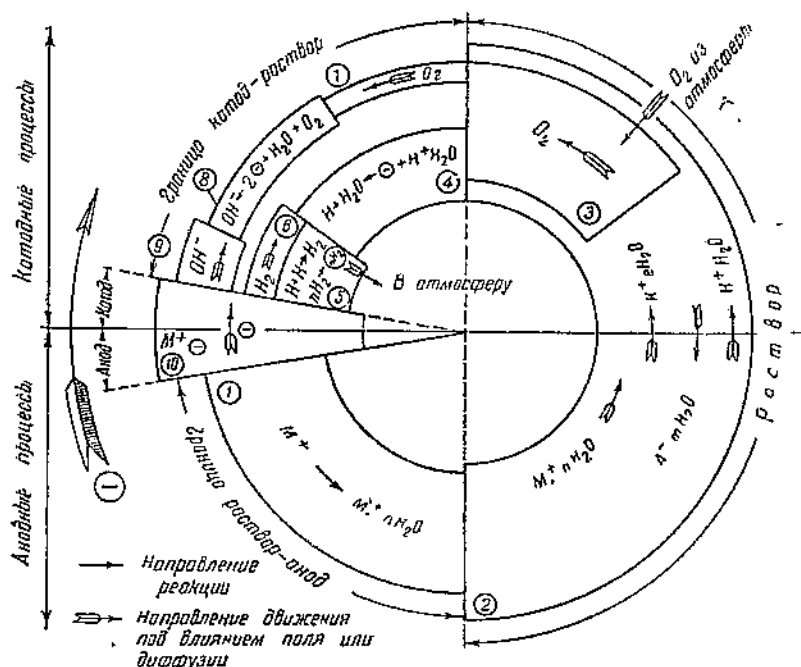
Коррозионный процесс в целом состоит из отдельных сопряженных друг с другом элементарных процессов. Последние могут быть и реакциями (например, $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}^+ + \theta \rightarrow \text{H}$) и диффузионными процессами (например $\text{O}_{2\text{атм.}} \rightarrow \text{O}_{2\text{катод.}}$) и процессами движения ионов или электронов в возникающем электрическом поле (например $\theta_{\text{анод}} \rightarrow \theta_{\text{катод}}$; $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$),

Если мы имеем, например, такую цепь сопряженных процессов:


$$R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 + R_7 + R_8 + R_9,$$
$$\frac{1}{R_5 + R_7} + \frac{1}{R_6 + R_8} = \frac{R_5 + R_7 + R_6 + R_8}{(R_5 + R_7)(R_6 + R_8)}.$$
$$\sum R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + \frac{(R_5 + R_7)(R_6 + R_8)}{R_5 + R_6 + R_7 + R_8} + R_9.$$

На фиг. 197 изображена круговая схема коррозионного процесса (1). Здесь часть отдельных звеньев (элементарных процессов) следует друг за другом (соединена последовательно), часть идет параллельно. Толщина каж-

дого отдельного участка схематически изображает величину, обратную сопротивлению ($\frac{1}{R}$), для прохождения данного элементарного процесса. Различные коррозионные процессы будут изображаться разными круговыми диаграммами. Из приведенной диаграммы видно, что процессы, происходящие на границе катод—раствор, встречают наибольшее сопротивление (толщины отрезков 7, 8, 9 и 4, 5, 6 меньше, чем других участков). Общая скорость процесса будет зависеть вообще от всех элементарных процессов. Только если



Фиг. 197. Схема первичных сопряженных звеньев коррозионного процесса (по Томашеву)

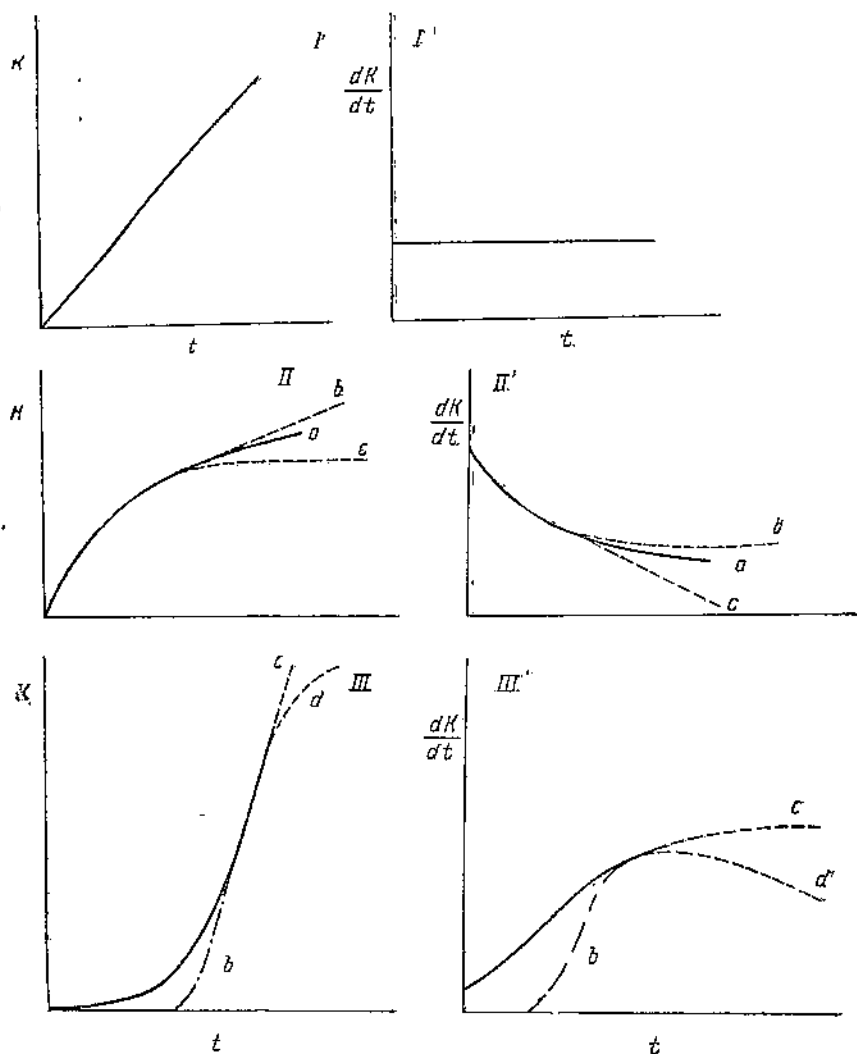
один из сопряженных процессов (n), не имеющий параллельного сопряжения с другими процессами, обладает сопротивлением, гораздо большим, чем все другие, т. е. $R_n \gg R_1, R_2, R_3, \dots$, то можно считать, что практически общая скорость процесса целиком определяется степенью с сопротивлением R_n . В этом случае можно сказать, что ступень n контролирует общую скорость процесса. Таким образом, мы приходим к понятию контролирующей ступени процесса или контролирующего фактора.

Если наиболее медленным процессом и притом гораздо более медленным, чем все другие, является ступень 3, т. е. диффузия кислорода к катоду, то общая скорость будет определяться этим именно процессом. Можно сказать, что процесс идет с катодным контролем и последний осуществляется за счет недостатка кислорода в системе. Если, например, гораздо большим сопротивлением, чем другие ступени, обладает ступень 2, т. е. электролит имеет очень низкую проводимость, то получится диаграмма с очень тонким участком 2. Тогда внутреннее электрическое сопротивление системы будет контролирующим фактором. Однако, если сопротивления всех звеньев более или менее соизмеримы, то все процессы участвуют в той или иной мере в установлении общей скорости процесса и какого-либо одного контролирующего фактора нет.

Начальная разность потенциалов между катодом и анодом представляет суммарное падение потенциала на всех ступенях коррозионного процесса

$$V_0 = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (81)$$

Для различных коррозионных систем и для разных условий могут быть составлены свои круговые диаграммы, обладающие теми или иными особенностями.



Фиг. 198. Схематичное изображение типичных кривых коррозии—

Таким образом, формально и поляризация на катоде и аноде также может быть рассматриваема как некоторое сопротивление.

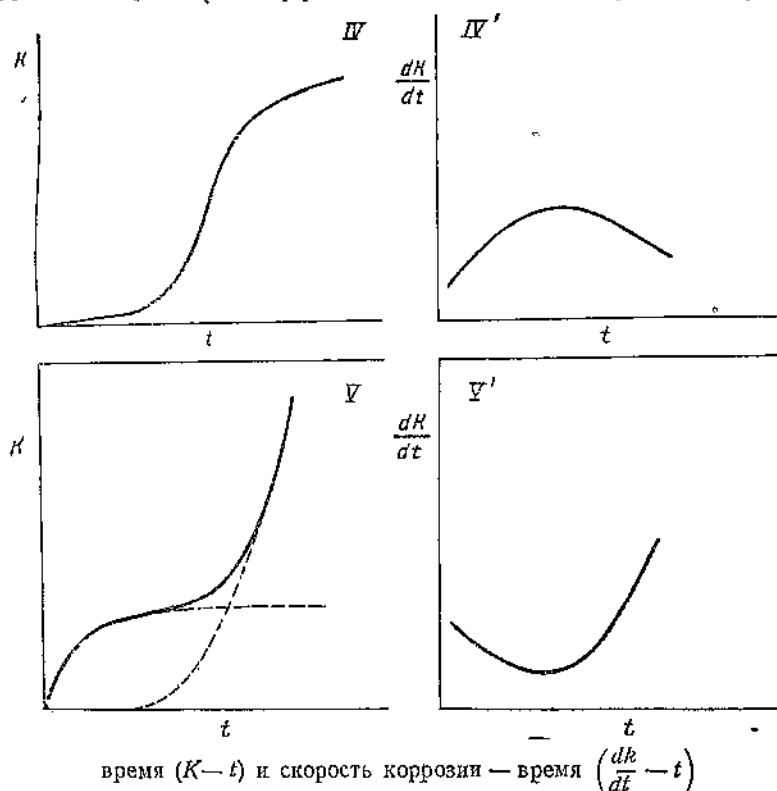
Все сопротивления протеканию коррозионного процесса делятся на две большие группы: истинные электрические или омические сопротивления, представляющие сопротивление движению электронов или ионов в электрическом поле коррозионной системы ($R_{\text{омич.}}$), и сопротивления прохождению процессов на электродах ($R_{\text{поляриз.}}$). В последнюю группу будут включены и сопротивления диффузии, так как они непосредственно связаны как раз со скоростью

протекания процессов на электродах. Тогда, если силу коррозионного тока обозначим I , общее падение потенциала в коррозионной системе будет:

$$V^0 = I \sum R = I \sum R_{\text{омич.}} + I \sum R_{\text{полпр.}} \quad (82)$$

Перейдем теперь к рассмотрению изменения скорости коррозионного процесса во времени. На фиг. 198 изображены основные типичные кривые: коррозия K — время t и скорость коррозии $\frac{dK}{dt}$ — время t .

Прежде всего отметим, что поскольку в ходе любого коррозионного процесса нельзя ожидать обратного восстановления продуктов коррозии в металл, кривая коррозия — время может быть только восходящей кривой, не имеющей ни максимумов, ни минимумов. Если условия в ходе коррозионного процесса не меняются и если вторичные процессы, связанные с образованием защитных пленок, практически не играют никакой роли, то зависимость коррозия — время будет иметь вид восходящей прямой, начинающейся в начале координат (фиг. 198, I). Такая же кривая получится, если факторы, ускоряющие коррозию, и факторы, ее замедляющие, приблизительно уравниваются друг друга. Скорость коррозии для этого типа процессов будет оста-



время ($K-t$) и скорость коррозии — время ($\frac{dK}{dt}-t$)

ваться постоянной, что и выражается на фиг. 198, I прямой, параллельной оси абсцисс. Подобного рода соотношения часто наблюдаются, например, при коррозии магниевых сплавов, если только объем раствора велик и жидкость перемешивается, т. е. не наступает истощения H^+ -ионов в растворе.

Следующий тип кривой коррозия — время представлен на фиг. 198, II. Здесь коррозия замедляется со временем. Причины замедления могут быть довольно разнообразны. Наиболее часто замедление связано с появлением в ходе коррозионного процесса защитных пленок или усиления ранее сущест-

влияющих. К такому же результату будет приводить истощение действующего реагента (например, H^+ -ионов, O^{--} -ионов кислорода) в растворе или возникновение препятствий на пути диффузии к поверхности металла. Кривая скорости коррозии — время будет изображаться для этого типа нисходящей кривой (фиг. 198 II). Если с течением времени кривая $K-t$ принимает линейный вид, т. е. приобретает постоянную скорость (участок кривой b), то кривая $\frac{dK}{dt} - t$ перейдет в горизонтальную прямую, параллельную оси абсцисс. Если через некоторое время коррозия совсем приостановится, т. е. кривая $K-t$ пойдет параллельно оси абсцисс (ветвь c), то кривая $\frac{dK}{dt} - t$ дойдет до оси абсцисс, т. е. скорость коррозии станет равной нулю. Кривые этого типа встречаются в практике очень часто. Сюда относятся многочисленные коррозионные процессы железа, цинка, алюминиевых сплавов, меди в нейтральных растворах, многие случаи атмосферной коррозии и т. д.

Кривая III типа (фиг. 198, III) относится к процессам, идущим с ускорением. В самом ходе коррозии возникают причины, увеличивающие скорость коррозии; сюда относятся разрушение защитных пленок, увеличение числа микроэлементов либо за счет обнажения новых катодных участков, либо за счет вторичного выделения. Если процесс коррозии идет с значительной скоростью, и теплота реакции не может быстро отводиться от поверхности металла, то подъем температуры тоже может обусловить такую форму кривой. Соответственная кривая $\frac{dK}{dt} - t$ будет иметь вид поднимающейся кривой (фиг. 198, III'). Если некоторое время кривая идет очень близко к оси абсцисс (ветвь b), т. е. с весьма малой скоростью, то это время часто называют периодом индукции данного процесса. Конечно скорость коррозии не может иметь бесконечно большого значения, поэтому форма кривой III обычно характерна только для некоторого участка диаграммы $K-t$. За некоторым пределом кривая переходит либо в наклонную прямую c , либо даже начинает загнаться вправо, т. е. переходит в тип IIа. Практически с кривыми III типа приходится иметь дело в случаях коррозии многих металлов в кислотах, коррозии алюминия в щелочах, коррозии некоторых магниевых сплавов в соляных растворах.

IV тип кривой представляет сложную кривую (фиг. 198, IV). Соответственная кривая скорость коррозии — время будет иметь вид кривой с максимумом. Этот тип кривой можно рассматривать либо как последовательное совмещение типа III и II, либо как тип II с периодом индукции. Коррозия ряда металлов с защитными пленками, образовавшимися на воздухе до коррозии, или с искусственными защитными пленками часто относится к этому именно типу.

Наконец, V тип кривой также представляет сложную кривую, только здесь сначала превалирует тип II и затем тип III. Эту кривую, в сущности, можно разложить на две кривых (показаны пунктиром) — тип II и тип III с большим периодом индукции. Соответственная кривая для $\frac{dK}{dt}$ будет иметь форму кривой с минимумом.

§ 2. Пассивность [2, 3]

Пассивностью мы будем называть состояние высокой химической устойчивости металла в некоторых условиях, если в близких (сходных) условиях металл ведет себя как нормально активный.

При погружении железа в раствор HNO_3 наблюдается интенсивная коррозия железа (растворение), как и во многих других кислотах. С повышением

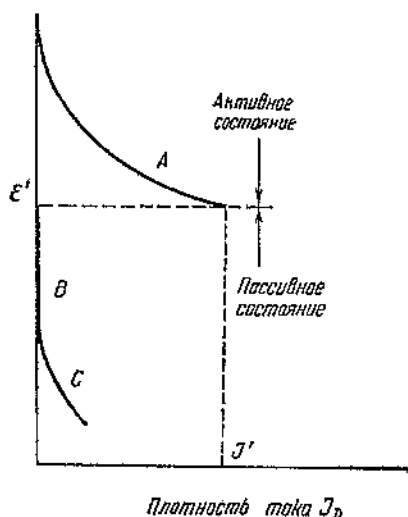
концентрации HNO_3 скорость коррозии увеличивается. Однако при достижении некоторой концентрации HNO_3 , которую мы будем называть критической концентрацией и обозначать $C_{\text{крит.}}$, наступает внезапное прекращение коррозии, т. е. скачкообразный переход из активного в пассивное состояние. При анодной поляризации многих металлов ниже некоторой предельной плотности тока $I_{D_{\text{крит.}}}$ идет анодное растворение металла; при достижении критического значения плотности тока происходит скачкообразное наступление пассивного состояния (фиг. 199). Таким образом, нельзя пользоваться термином „пассивность“ при описании поведения, например, алюминия в бензоле, хотя в этой среде алюминий оказывается совершенно химически стойким, так как все металлы (даже Na и K) ведут себя в углеводородах таким же образом. Также и химическая устойчивость золота во многих средах не может быть охарактеризована как пассивность металла, поскольку для золота это нормальное состояние. Однако и для золота и для платины правильно говорить о наступлении пассивного состояния при анодной поляризации, так как здесь также имеется критическое значение плотности тока, за которым внезапно прекращается анодное растворение этих металлов.

Под условиями пассивации, т. е. условиями наступления пассивного состояния, следует понимать всю совокупность условий (состав и концентрация среды, температура, давление), при наличии которых возможен переход в пассивное состояние, выделяя тот именно фактор, изменение которого приводит к наступлению пассивного состояния (концентрация пассиватора, анодная плотность тока, понижение температуры и т. д.). Временем пассивации мы будем называть отрезок времени с момента действия пассивирующей среды на металл до наступления пассивного состояния.

Пассивный металл при изменении внешних условий может снова перейти в активное состояние (депассивация, активация). Следует проводить строгое различие между условиями наступления пассивного состояния и условиями сохранения пассивности (устойчивостью пассивного состояния). Так, например, пассивное состояние для железа наступает в растворе HNO_3 при $C_{\text{крит.}} 60-80\%$ (в зависимости от состава металла и других условий). Но если железо уже перешло в пассивное состояние, то концентрация кислоты может быть значительно снижена, например до 30% , без нарушения пассивного состояния в течение весьма длительного времени.

Устойчивость пассивного состояния может быть выражена количественно двумя различными способами.

Во-первых, можно измерить, насколько может быть уменьшен пассивирующий фактор или же в какой мере может действовать активирующий фактор, без потери пассивности в течение неопределенно долгого времени. Так, например, если концентрация пассивирующего реагента может быть снижена от



Фиг. 199. Переход металла в пассивное состояние при анодной поляризации.

Участок A соответствует активному металлу и переходу ионов металла в раствор. При достижении критической плотности тока I' и потенциала E' происходит переход в пассивное состояние и падение силы тока до нуля. Участок B отвечает пассивному состоянию, участок C (повное повышение силы тока) — выделению кислорода на пассивном металле по достижении соответствующего значения потенциала. Вместо выделения кислорода участок C в ряде случаев может отвечать переходу в раствор ионов высшей валентности (например пассивантного хрома при анодной поляризации хрома).

$S_{\text{крит.}}$ до $S'_{\text{крит.}}$, то разность $S_{\text{крит.}} - S'_{\text{крит.}}$ может быть мерой устойчивости пассивного состояния. Если Cl^- — ион нарушает пассивность, то количество его, которое еще можно ввести в пассивирующую среду без нарушения пассивного состояния, может быть тоже мерой устойчивости пассивного состояния.

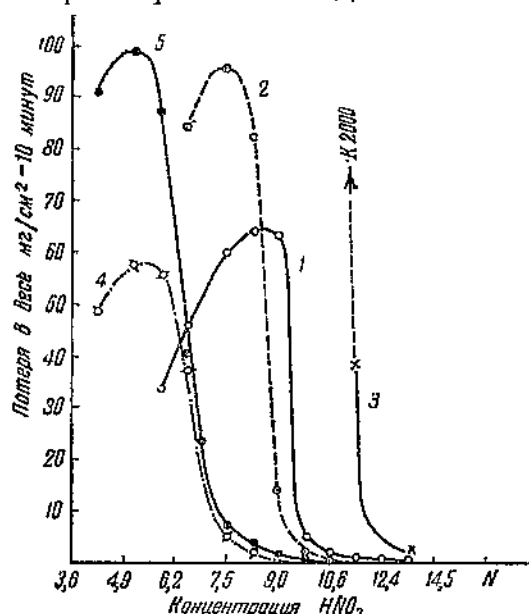
Во-вторых, можно так изменить условия (понижением концентрации пассиватора или действием активирующих факторов), что пассивное состояние нарушится. Измерение времени активирования будет выражать при этом устойчивость пассивного состояния.

Так же как и пассивность, устойчивость пассивного состояния не может быть рассматриваема вообще, а всегда по отношению к данной конкретной среде или данному активирующему фактору.

Со времени открытия явления пассивности железа в крепкой азотной кислоте Кейром (Keir) в 1780 г. накоплен очень большой экспериментальный материал, касающийся как пассивности железа, так и других металлов (Cr, Ni, Co, Mo, Al и др.). Однако наиболее важные фактические данные могут быть просуммированы в виде немногих положений.

1. Пассивное состояние вызывают окислители и окислительные процессы.

Железо переходит в пассивное состояние в растворах HNO_3 , AgNO_3 и других азотнокислых солей, HClO_3 , KClO_3 , HJO_3 , H_3AsO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и др. при достаточно высокой концентрации. Никель пассивируется легче железа. Кроме растворов, указанных для железа, никель пассивируется в растворах CH_3COOH , H_3BO_3 , H_3PO_4 , лимонной и щавелевой кислот и во многих ней-



Фиг. 200. Пассивирование железа Армко (0,03% C) и котельного железа (0,25% C) при различных температурах в HNO_3 (Ульянов и Тюкина)

1—Железо Армко (0°), 2—железо Армко (10°), 3—железо Армко (40°), 4—котельное железо (0°), 5—котельное железо (10°)

тральных растворах солей в присутствии воздуха. Еще легче пассивируется хром; для перехода в пассивное состояние здесь требуется меньшая концентрация окислителя, и сам окислитель может быть более слабым, чем в случае железа и никеля. HNO_3 пассивирует хром уже в очень слабых концентрациях. Хром легко пассивируется во многих нейтральных растворах, даже содержащих активирующие ионы (Cl^-), если только в растворе присутствует кислород воздуха. Хлорная и бромная вода пассивирует хром.

Почти все металлы при надлежащих условиях могут переходить в пассивное состояние. Однако наиболее характерные случаи пассивности относятся к металлам группы железа (Fe, Co, Ni), а также Cr, Ta, Nb, Mo.

II. Концентрация окислителя, при которой наступает пассивность, вообще тем выше, чем выше температура.

Температуру следует рассматривать как активирующий фактор, действие которого должно быть компенсировано повышением концентрации окислителя (пассиватора).

На фиг. 200 изображена зависимость $S_{\text{крит.}}$ от температуры для пассивации железа Армко и котельного железа в растворах HNO_3 .

В растворах $K_2Cr_2O_7$ для наступления пассивности железа требуется также тем большая концентрация окислителя, чем выше температура.

При анодной пассивации повышение температуры вообще повышает критическую плотность тока, при которой наступает переход в пассивное состояние.

III. Движение пассивирующего раствора может и облегчить наступление пассивного состояния и затруднить, в зависимости от условий.

Следует отметить, однако, что в литературе по этому вопросу имеется много противоречивых данных, и вопрос еще нельзя считать окончательно разрешенным.

IV. Необходимые условия пассивирования зависят от состава и структуры металла.

Имеющиеся экспериментальные данные не дают возможности однозначно решить вопрос о влиянии примесей в металле на переход в пассивное состояние. Вообще действие примесей в железе должно быть противоречивым. Если примеси создают структурную неоднородность, то поверхность металла будет более неоднородной, и это затруднит наступление пассивного состояния. С другой стороны, примеси могут играть роль катодных участков (например, включения Fe_3C или графита в железе) и таким образом создавать некоторую анодную плотность тока на поверхности железа, облегчая пассивацию. Ряд экспериментальных данных показывает, что очень чистое железо пассивируется легче, чем техническое железо, содержащее обычные примеси (C, S, P, Mn). Однако так же хорошо известно, что углеродистая сталь, содержащая больший процент углерода, чем железо, пассивируется легче железа (ср. данные для железа Армко и котельного на фиг. 200). Таким образом, важно не только общее содержание примесей, но и характер примесей. Одни примеси могут облегчать наступление пассивного состояния, другие, наоборот, затруднять.

V. Грубо обработанные поверхности пассивируются с большим трудом, чем тонко обработанные.

Это положение, повидимому, относится ко всем случаям пассивации.

VI. Время пассивации зависит от условий; оно вообще тем короче, чем концентрация окислителя (сверх критической) выше.

VII. Даже при наступлении полной пассивности имеет место очень медленное растворение металла в пассивирующей среде.

Это положение установлено, главным образом, при пассивации металлов в весьма энергичных пассиваторах, например, для железа в растворах HNO_3 . Это же относится и к анодной пассивности (явление слабого остаточного тока).

VIII. При наличии граничных условий наблюдаются периодические явления.

Многочисленные экспериментальные данные Фехнера (Fechner, 1828) показали, что в граничных между пассивным и активным состоянием условиях наблюдаются периодические явления — внезапный переход от активного состояния к пассивному и обратно. Граничные условия могут быть получены за счет различных факторов (недостаточная концентрация пассиватора, введение активаторов, температура и т. д.). Во многих случаях наблюдается весьма правильная периодичность с вполне определенной продолжительностью активного и пассивного периодов. Характер периода зависит как от состава и состояния поверхности металла, так и от внешних условий.

IX. Переход в пассивное состояние большей частью сопровождается повышением электродного потенциала, т. е. переходом его к более электроположительным значениям.

Для железа переход из активного состояния в пассивное сопровождается изменением потенциала от $-0.2-0.5$ V до $+0.5-1.0$ V. Для хрома соответственно изменение потенциала от $-0.4-0.6$ V до $+0.9$ V.

Пункты I—IX относятся к самому процессу пассивации, следующие положения XI—XIV суммируют данные по устойчивости пассивного состояния.

X. Пассивный металл может в сухом состоянии длительно сохранять пассивное состояние в вакууме, сухом воздухе или сухом кислороде.

Влажный воздух, особенно если он не очищен от CO_2 , быстро активизирует поверхность пассивного железа. Водород активизирует пассивное железо при 250° . При комнатной температуре сухие N_2 , H_2 , CO_2 не активизируют пассивного хрома.

Нагрев в вакууме или N_2 действует активизирующим образом. Газообразные Cl_2 , Br_2 , I_2 являются активаторами (возможно, что только в присутствии хотя бы следов влаги). Изоляция пассивной поверхности жидкими углеводородами (минеральные масла) сильно увеличивает устойчивость пассивного состояния.

XI. В пассивирующих средах при концентрациях ниже критической пассивное состояние сохраняется тем дольше, чем ближе концентрация пассиватора к критической.

XII. Активаторами являются восстановители, процессы восстановления, некоторые ионы и механическое нарушение пассивной поверхности.

Сильнейшим активизирующим фактором является катодная поляризация. К числу сильных активаторов принадлежит H^+ -ион. Весьма сильным активатором являются галогидные ионы (Cl^- , Br^- , I^- , F^-). Многие другие ионы являются также активаторами, но более слабыми (OH^- , SO_4^{--} , PO_4^{--} , CH_3COO^-). Железо, пассивированное в HNO_3 , довольно быстро (через 15—25 мин.) теряет пассивные свойства в чистой дистиллированной воде.

Механическое нарушение пассивной поверхности в сухом воздухе ведет к потере пассивности только на поврежденном участке. То же, но в растворе, обычно приводит к активированию всей поверхности.

XIII. Время активирования зависит от природы активатора вообще. Время активирования тем меньше, чем больше концентрация активатора.

В таб. 22 приведены значения времени активирования пассивного железа в разных растворах одной концентрации.

Таблица 22

Время активирования пассивного железа в различных растворах 0.5 M концентрации

Раствор 0.5 M	NaOH	Na_2CO_3	Na_2SO_4	Na_2HPO_4	NaCH_3COO	NaNO_3	NaCN	NaClO_4
Время активирования	10—30 сек.	2—4 мин.	1—10 мин.	3—5 мин.	0.5—4 мин.	5—20 мин.	5—7 мин.	2—30 мин.

Время активирования в растворах хлоридов значительно короче — в 0.02 M $\text{NaCl} \approx 1$ сек. в 0.001 M $\text{NaCl} \approx 6$ сек. На фиг. 201 изображена устойчивость пассивного железа (время депассивирования) в зависимости от концентрации HNO_3 .

Переход из пассивного в активное состояние часто происходит скачком но возможны случаи, когда переход осуществляется постепенно, через ряд промежуточных состояний или даже непрерывно.

XIV. Устойчивость пассивного состояния зависит от температуры, давления, характера пассиватора, условий пассивирования (температуры, давления и др.), структуры и состояния поверхности металла и времени действия пассиватора.

Вообще, чем дольше действие пассиватора, тем устойчивее пассивное состояние.

Более энергично действующие пассиваторы не всегда создают устойчивое пассивное состояние. Так, например, растворы перманганата, обладающие

высоким значением окислительно-восстановительного потенциала, весьма слабо пассивируют железо.

Устойчивость пассивного состояния часто повышается, если при пассивировании происходит заметное разрушение поверхностного слоя металла. Введение небольших количеств активаторов в раствор пассиватора часто повышает устойчивость пассивного состояния.

Было создано много гипотез пассивного состояния, но ни одна из них еще не может претендовать на исчерпывающее объяснение всех фактов в области пассивности металлов.

Все существующие взгляды можно разделить на следующие группы:

1. Гипотезы защитной пленки (Фарадей, Дунстан-Хилл, Эванс, Фрейндлих, Габер, Грубе, Хичкот, Хеджс, Кистяковский, Изгарышев, Райдил, Тронстадт, Шатт).

2. Гипотеза кислородного адсорбированного слоя (Ленгмюр, Фрауенбергер, Странский, Тамман, Фреденхаген).

3. Гипотеза модификаций (Ле-Блан, Р. Мюллер, Форстер, Финкельштейн, Хитторф, Рессель, Шенбейн, Смес, Юлиг).

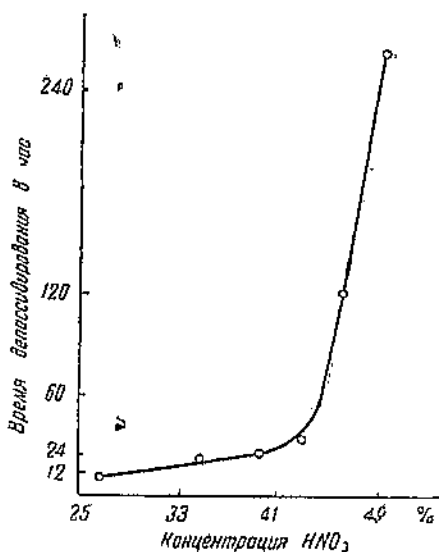
В пределах каждой группы имеются многочисленные вариации; кроме того, нередко попытки связать разные взгляды и воспользоваться для решения проблемы пассивности сильными сторонами каждой гипотезы.

Кратко рассмотрим существенные черты каждой гипотезы.

1. Гипотеза защитной пленки. Эта гипотеза имеет наибольшее число сторонников и в настоящее время считается наиболее обоснованной. Возникновение гипотезы защитной пленки обычно связывают с именем Фарадея (два письма к Шенбейну, 1836). Следует тем не менее упомянуть, что Фарадей высказал свои взгляды о природе пассивности в весьма осторожной форме. Фарадей писал: „мое глубокое убеждение состоит в том, что поверхность (пассивного) железа окислена или что частицы поверхности находятся в таком отношении к кислороду электролита, которое эквивалентно окислению“. Таким образом, Фарадей говорит об окислении поверхности, а не о пленке окислов. На возражение Шенбейна (HNO_3 должна растворять любой известный окисел железа) Фарадей ответил, что его объяснение не понято, так как он предполагает „не действительное окисление, а соотношение“ (not an actual oxidation, but a relation).

В настоящее время можно считать экспериментально доказанным для большинства случаев пассивного состояния наличие окисной пленки (Фрейндлих, Эванс, Тронстадт). Это, однако, еще не является прямым подтверждением гипотезы защитной пленки. Защитная пленка может существовать на металле и не вызывать пассивного состояния металла. Известны многочисленные случаи наличия окисных пленок на относительно активных металлах. Таким образом, нужно более детально установить механизм возникновения пассивного состояния за счет образования пленки.

Пассивирующая окисная пленка на металле, повидимому, возникает в резуль-



Фиг. 201. Зависимость времени депассивирования железа, пассивированного в HNO_3 (уд. в. 1,42) от концентрации раствора HNO_3 (по Варел)

тате непосредственного взаимодействия между металлом и окислителем. Эти пленки обладают очень малой толщиной (порядка 20—30 Å). Пленка в некоторой, хотя и небольшой, степени пориста. Пленка является проводником электричества, и поэтому на пленке будет устанавливаться потенциал, соответствующий окислительно-восстановительному потенциалу пассивирующей среды. Поры пленки играют роль анодных участков. Так как их площадь очень мала, то они будут находиться под воздействием очень большой анодной плотности тока. В анодной поре раствор будет очень сильно обеднен ионами H^+ за счет миграции ионов в электрическом поле, и в раствор смогут переходить в небольшом количестве лишь ионы высшей степени валентности. Вероятно, все время возникают слабые участки. Поры закрываются за счет возникающей пленки окислов, снова возникают в другом месте, и т. д.

Таким образом, явление пассивности следует представлять себе как динамическое равновесие между силами, создающими защитную пленку и поддерживающими ее в целом состоянии (например, концентрация окислителя) и силами, нарушающими сплошность защитной пленки (например, концентрация водородных ионов). Если концентрация окислителя выше некоторого предела, то число и величина возникающих пор в пленке невелики. Наличие все время образующихся и исчезающих пор весьма малой величины может определить лишь очень медленное растворение металла. Если же количество возникающих пор и их площадь, вследствие недостаточной концентрации окислителя, оказываются выше некоторого значения, происходит быстрое разрушение пленки, сначала вблизи пор вследствие катодного восстановления окисла.

Процесс катодного восстановления пленки будет сам себя ускорять, так как увеличение площади пор будет уменьшать анодную поляризацию и усиливать ток, а следовательно, и повышать катодную плотность тока. Поэтому диаметр поры будет расширяться, и практически вся пленка может быстро исчезнуть, т. е. металл станет полностью активным. Устойчивость пассивного состояния, согласно пленочной теории, зависит от устойчивости в данных условиях защитной пленки. В растворе должно быть достаточно окислителя, чтобы поддерживать пленку и противодействовать разрушающему влиянию различных активаторов, т. е. возобновлять пленку при возникновении пор. Активирующее действие H^+ -иона может быть связано с его восстановительными свойствами. Механизм активации за счет хлор-иона еще не выяснен. Есть предположения, что высокая активирующая способность этого иона определяется его малыми размерами и способностью проходить через поры в пленке.

Гипотеза кислородного адсорбционного слоя. Согласно этой гипотезе, пассивное состояние наступает в том случае, когда в результате взаимодействия между металлом и раствором, содержащим окислитель, на поверхности металла создается слой адсорбированного кислорода. Этот слой, вероятно мономолекулярной толщины, не обязательно должен быть сплошным. Кислород в этом случае адсорбируется только на активных участках металла. Кислород прочно удерживается на поверхности силами адсорбции. В других вариантах гипотезы считают, что кислород проникает в глубь металла на некоторую толщину, образуя с металлом нечто вроде твердого раствора.

Механизм защитного действия адсорбционного слоя можно представить себе различным образом. Можно, например, считать, что, адсорбируясь на активных центрах, кислород насыщает свободные валентности железных атомов и тем самым понижает их активность.

Другое представление о механизме защитного действия основывается на рассмотрении двойного слоя на поверхности пассивного металла. Адсорбированные поверхностью железа атомы кислорода захватывают свободные электроны металла и переходят в отрицательно заряженные ионы кислорода. Тогда на поверхности возникает двойной слой типа $M_2^+O^{--}$, причем сам

металл будет заряжен положительно. Наличие этого слоя будет в большой степени повышать работу выхода электрона, т. е. придавать металлу электроположительные свойства. Вероятно, между окислителем в растворе и кислородом на поверхности все время имеется обмен.

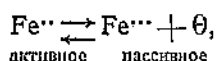
Устойчивость пассивного состояния должна поддерживаться достаточно высокой концентрацией окислителя во внешней среде. Если только концентрация окислителя снижается ниже некоторого уровня, то присутствующие в электролите активаторы и прежде всего H^+ -ионы нарушают пассивное состояние. Механизм действия такого активатора, как хлор-ион, может быть представлен следующим образом. В ряде мест на поверхности металла отрицательно заряженный хлор-ион заменяет собою ионы кислорода. Последние с H^+ -ионами дают воду, а ионы металла с хлор-ионом переходят в раствор. Активирующее влияние H^+ -ионов может быть сведено к их восстановительному действию — электрохимическому снятию с поверхности слоя адсорбированных кислородных ионов.

Гипотеза модификаций. Гипотеза модификаций имеет очень большое число вариантов. Существенной чертой всех гипотез этого рода является утверждение, что пассивное и активное состояния относятся к двум различным модификациям металла. Переход из одной модификации в другую происходит лишь в поверхностном слое металла под влиянием тех изменений, которые производит электролит и высокая анодная плотность тока. Было высказано предположение о том, что нормальное состояние (модификация) металла — пассивное и что только некоторые катализаторы (прежде всего H^+ -ионы) переводят его в активную модификацию.

Однако в такой же степени правомерен и противоположный взгляд — нормально металл активен, и отрицательные катализаторы (прежде всего кислород) превращают его в пассивную модификацию.

Было сделано много попыток связать активную и пассивную модификацию со значностью иона железа, переходящего в электролит. Так, Р. Мюллер считает активной закисную форму и пассивной окисную.

Пусть на поверхности железа адсорбируется кислород; тогда кислород может поглощать по два электрона на каждый атом, переходя в состояние устойчивого иона. Уменьшение концентрации электронов в поверхностном слое металла приводит к сдвигу вправо равновесия:



т. е. превращение активной закисной модификации в пассивную окисную.

Наоборот, появление на поверхности железа адсорбированных атомов водорода, например в результате катодной поляризации, приведет к сдвигу равновесия в противоположном направлении, так как водород может отдавать свой электрон металлу с переходом в устойчивое состояние положительного иона.

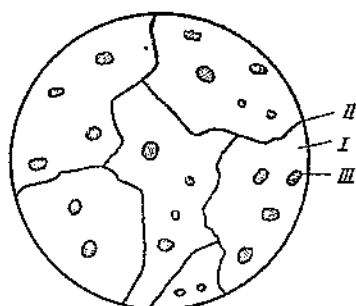
Рессель предполагает различное распределение электронов в атоме пассивной и активной модификации.

Все существующие гипотезы пассивного состояния все же еще очень далеки от того, чтобы объяснить всю сложную совокупность явлений, происходящих при переходе из активного состояния в пассивное и обратно.

§ 3. Многоэлектродные системы

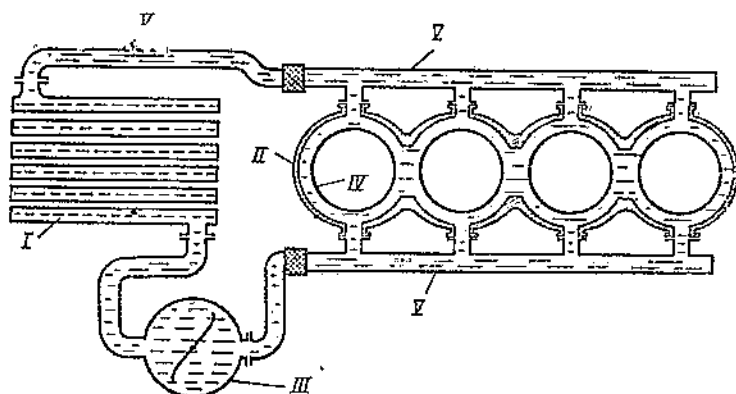
Положим, что сплав обладает структурой, изображенной на фиг. 202. Здесь имеется три рода структурных составляющих: зерна *I*, границы между зернами *II*, включения *III*. В данных условиях начальный электродный потен-

циал каждой структурной составляющей пусть будет соответственно ε_I^0 , ε_{II}^0 и ε_{III}^0 и площади их F_I , F_{II} и F_{III} . Скорость и распределение коррозии будет в большой степени зависеть от того, какие из структурных составляющих будут анодами и какие — эффективными катодами. Если структурные составляющие I и II будут анодами и только структурная составляющая III — катодом, то коррозия будет определяться относительно небольшой площадью катода (так как $F_I + F_{II} \gg F_{III}$) и будет распределена на большой анодной площади. Если же только структурная составляющая II (граница) будет анодом, а I — III — катодами, то скорость коррозии может быть значительно выше, так как общая катодная площадь больше и сосредоточена коррозия будет на относительно очень малой площади границ между зернами ($F_{II} \ll F_I + F_{III}$); коррозия примет наиболее опасный интеркристаллитный характер. Таким образом, практически весьма важно предвидеть электрохимическое поведение структурно сложного сплава.



Фиг. 202. Схематическое изображение структуры сплава

Рассмотрим теперь другой пример. На фиг. 203 изображена схема охлаждающего устройства мотора. Вода из радиатора (латунь) поступает в рубашку мотора (алюминиевый сплав), соприкасаясь с внешней поверхностью гильзы цилиндра (сталь), и дальше попадает в помпу (алюминиевый сплав). Соединяются отдельные части охлаждающей системы трубами (железо).



Фиг. 203. Схема охлаждающей системы мотора (Акимов)

В данном примере в коррозионной системе сопрягаются пять материалов:

I. Латунь ε_I	F_I (20)
II. Алюминиевый сплав А ε_{II}	F_{II} (5)
III. Алюминиевый сплав В ε_{III}	F_{III} (1)
IV. Сталь ε_{IV}	F_{IV} (5)
V. Железо ε_V	F_V (3)

где ε_I , ε_{II} и т. д. и F_I , F_{II} и т. д. — соответственно электродные потенциалы и площади отдельных составляющих конструкции.

В скобках даны примерные соотношения между поверхностями отдельных составляющих конструкции.

Если бы оказалось, что анодом будут части конструкции II, III, IV, V, а катодом только I, то коррозия распределится на относительно большую

площадь. Если же анодом окажется только одна часть охлаждающей системы, например III, а все остальные катодами, то эта часть, в данном случае водяная помпа, подвергнется быстрому и весьма интенсивному разрушению, так как коррозия будет сосредоточена на небольшой поверхности и определится большой катодной площадью. Таким образом, и на примере сложной конструкции видно, что знание электрохимического поведения звеньев сложной коррозионной системы практически очень важно. В зависимости от распределения всей площади конструкции на анодную и катодную часть могут получиться разные случаи коррозии и разная скорость коррозии.

Необходимо, следовательно, найти такие закономерности, которые бы позволили, хотя бы приближенно, заранее определить электрохимическое поведение сложной многоэлектродной системы.

Для любой многоэлектродной системы, само собой разумеется, электрод с наиболее положительным потенциалом будет катодом, а с наименее отрицательным — анодом. Задача состоит в том, чтобы найти распределение на аноды и катоды электродов, имеющих промежуточные значения потенциалов между крайними значениями, т. е. наиболее положительным в системе — безусловным катодом и наиболее отрицательным — безусловным анодом.

§ 4. Многоэлектродные полностью поляризованные системы

Рассмотрим сначала коррозионную систему с очень малым электрическим сопротивлением, когда приходится считаться лишь с явлениями поляризации. Пусть сплав со сложной структурой находится в растворе, обладающем высокой электропроводностью (например, раствор кислоты или соли). Начальные электродные потенциалы структурных составляющих сплава будут $\epsilon_I^0 > \epsilon_{II}^0 > \epsilon_{III}^0 > \epsilon_{IV}^0 > \epsilon_V^0$. Электрод I, как наиболее положительный, будет катодом, электрод V — наиболее отрицательный — анодом. Остается решить вопрос о том, какими электродами будут II, III и IV. Эта задача может быть решена, если нам известны анодная и катодная поляризационные диаграммы для каждой структурной составляющей.

Само собой понятно, что для крайних электродов будут иметь значение только кривая анодной поляризации для электрода V и кривая катодной поляризации для электрода I. Для промежуточных электродов заранее нельзя решить, будет ли играть роль анодная или катодная кривая.

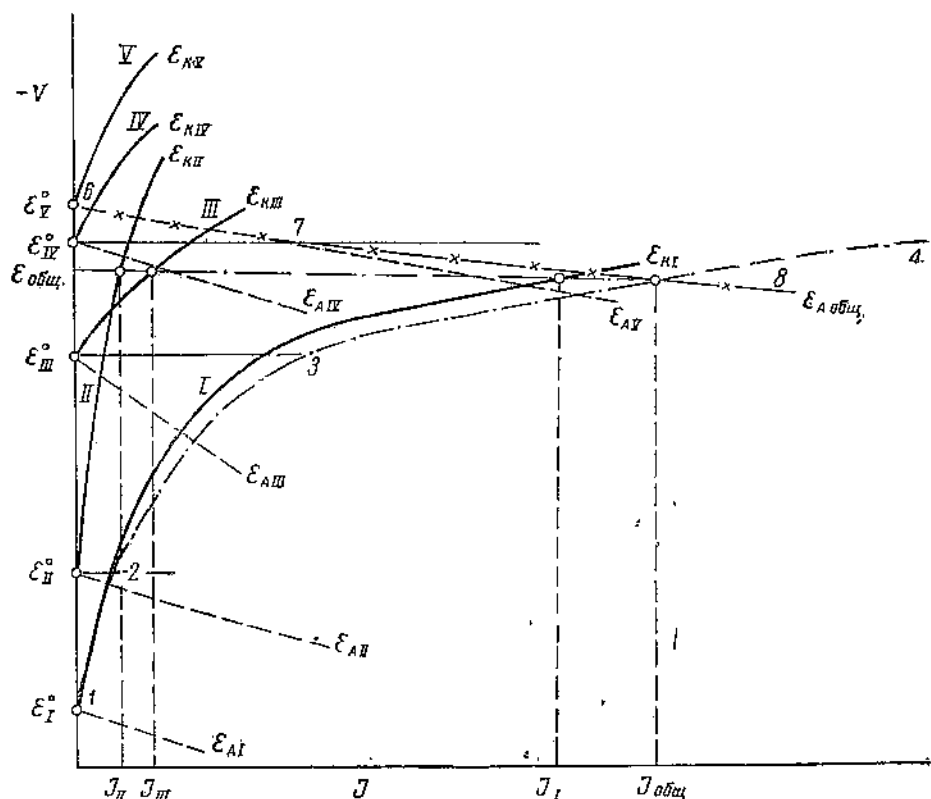
Если нам известны удельные поляризационные кривые для каждой структурной составляющей, т. е. зависимость $\epsilon - I_D$, где I_D — плотность тока, и если нам известны относительные площади структурных составляющих $F_I, F_{II}, F_{III}, F_{IV}$ и F_V , то можно построить общую поляризационную диаграмму Эванса для нашей многоэлектродной системы, где на оси абсцисс отложена не плотность тока I_D , а сила тока I . Предположим, что мы строим поляризационную диаграмму для 1 см^2 поверхности сплава. Так как $F_I + F_{II} + F_{III} + F_{IV} + F_V = 1$ и так как $I = I_D \cdot F$, то при построении поляризационной диаграммы соответствующие значения плотностей токов (из удельной диаграммы) должны быть умножены на относительные величины площадей.

На фиг. 204 изображены поляризационные диаграммы для каждого компонента пятиэлектродной системы. Сплошными линиями нанесены катодные кривые, пунктирными — анодные кривые.

Теперь необходимо получить общую поляризационную диаграмму для всей системы. Воспользуемся для этого тем, что поляризация всех компонентов системы приводит к одному значению общего потенциала. Будем складывать (по силе тока), последовательно все катодные ветви диаграммы. На уровне от ϵ_I^0 до ϵ_{II}^0 (участок 1—2) будет только одна кривая электрода I, на уровне от ϵ_{II}^0 до ϵ_{III}^0 будут уже две кривые I и II, сложение которых даст общую

кривую (участок 2—3), от уровня $\varepsilon_{\text{III}}^0$ до $\varepsilon_{\text{IV}}^0$ необходимо сложить три кривые I, II и III, и общая кривая пойдет по пути 3—4, от уровня $\varepsilon_{\text{IV}}^0$ нужно сложить кривые I, II, III, IV (участок 4—5).

Таким образом, общая катодная поляризационная кривая изобразится кривой 1—2—3—4—5. Так же нужно поступить и с анодными ветвями. Однако, из-



Фиг. 204. Графический расчет сил токов в пятиэлектродной системе (по Томашеву)

фиг. 204 видно, что имеет смысл складывать только анодные ветви электродов V и IV, ветви других электродов лежат заведомо ниже пересечения суммарных анодной и катодной кривых.

Сложение анодных ветвей дает кривую 6—7—8. Пересечение суммарных катодной и анодной кривой дает общую силу тока в системе $I_{\text{общ.}}$ и значение общего потенциала $\varepsilon_{\text{общ.}}$. Все электроды, начальные значения которых более отрицательны, чем $\varepsilon_{\text{общ.}}$, будут анодами; в нашем примере это электроды V, IV. Все электроды, начальные потенциалы которых положительнее $\varepsilon_{\text{общ.}}$, будут катодами (в нашем примере электроды I, II, III). Из диаграммы можно определить, какая сила тока соответствует каждому электроду. Для этого нужно лишь найти точки пересечения катодных кривых (для катодов) и анодных кривых (для анодов) нашей системы с горизонтальной, проходящей через $\varepsilon_{\text{общ.}}$. На фиг. 204 показаны только силы токов, соответствующие катодам I, II, и III. Очевидно, что

$$I_I + I_{\text{II}} + I_{\text{III}} = \sum I_{\text{кат.}} = I_{\text{IV}} + I_{\text{V}} = \sum I_{\text{анод.}} = I_{\text{общ.}} \quad (83)$$

Из диаграммы ясно видно (на примере катодных ветвей электродов ε_{II} и ε_{III}), какую большую роль играет поляризация, т. е. крутизна каждой кривой.

Чем сильнее поляризация, т. е. чем круче поднимается катодная кривая, тем меньше роль данного электрода и тем меньшую долю имеет он в суммарном токе многоэлектродной системы. На фиг. 204 показано, что хотя электрод III имеет более отрицательный начальный потенциал, чем электрод II, но меньшая поляризация этого электрода приводит к тому, что сила тока, приходящаяся на долю электрода III, больше, чем для электрода II.

Мы рассматривали случай многоэлектродной системы на примере сплава в среде с высокой электропроводностью. Подобного же рода соображения могут быть применены к любой другой многоэлектродной системе, например, сложной конструкции, в которой существенна поляризация, а не омическое сопротивление.

Таким образом, знание поляризационных диаграмм и соотношения площадей структурных составляющих позволяет вполне однозначно решить вопрос о распределении полюсов в любой многоэлектродной системе, как бы сложна она ни была, если только можно пренебречь омическим сопротивлением системы.

Мы уже отметили, что, чем сильнее поляризуется электрод в данных условиях, тем слабее его влияние на другие электроды многоэлектродной системы. Факторы, способствующие уменьшению катодной поляризации, например, введение в раствор сильных окислителей, повышение концентрации водородных ионов, перемешивание раствора, увеличение площади катодов, увеличение общего электрического сопротивления системы, будут усиливать роль наиболее электроположительных членов многоэлектродной системы. Вследствие этого промежуточные электроды, работавшие ранее как слабые катоды, могут стать анодами.

В табл. 23 представлены результаты опыта с пятиэлектродной системой $Zn - Cd - Al - Pb - Pt$ в 3%-ном растворе $NaCl$ при добавлении H_2O_2 .

Таблица 23

Изменение направления и силы тока в отдельных ветвях системы $Zn - Cd - Al - Pb - Pt$ в 3%-ном растворе $NaCl$ при добавлении H_2O_2 .

Знак плюс показывает, что электрод работает как катод, знак минус — как анод.

Схема соединения электродов аналогична изображенной на фиг. 205

% H_2O_2	Сила тока в ветвях, мА				
	Zn	Al	Cd	Pb	Pt
0	— 0.35	+ 0.03	+ 0.06	+ 0.07	+ 0.19
0.05	— 8.16	+ 0.16	+ 2.28	+ 2.88	+ 2.84
0.1	— 14.0	+ 0.04	+ 3.54	+ 5.50	+ 4.92
0.3	— 36.8	— 5.4	+ 5.6	+ 9.6	+ 27.0
0.5	— 40.4	— 17.0	+ 3.0	+ 4.4	+ 50.0
1.0	— 47.6	— 33.2	— 8.6	+ 2.4	+ 87.0
1.5	— 44.0	— 34.6	— 19.0	+ 1.6	+ 96.0

Данные, приведенные в таблице, подтверждают наше предположение. В отсутствие H_2O_2 анодом является Zn, катодами Al, Cd, Pt, Pb. При доведении содержания H_2O_2 до 0.3% Al тоже становится анодом; при введении 1% H_2O_2 анодами уже оказываются Zn, Al, Cd и катодами Pb и Pt.

В табл. 24 представлены данные, показывающие, что при достаточном увеличении площади наиболее положительного катода в системе $Zn - Al - Cd - Cu$ в 3%-ном растворе $NaCl$, все электроды, кроме меди, могут быть превращены из катодов в аноды.

Таблица 24

Влияние площади основного катода (Cu) на направление и силу тока в отдельных ветвях многоэлектродной системы Zn—Al—Cd—Cu в 3%-ном растворе NaCl

Схема соединения электродов аналогична изображенной на фиг. 205. Знак плюс показывает, что электрод работает как катод, знак минус — как анод

Поверхность Cu, см ²	Сила тока в ветвях, mA			
	Zn	Al	Cd	Cu
8	—1.00	+0.012	—0.062	+0.96
40	—2.90	+0.005	+0.050	+2.86
200	—4.88	—0.000	+0.008	+4.90
500	—7.25	—0.028	—0.020	+7.20

Результаты опыта, приводимые в табл. 25, показывают на примере трех-электродной системы Zn—Cd—Pt, что увеличение электрического сопротивления в цепи Zn—Pt и уменьшение поляризации Pt приводит к превращению Cd-электрода, сначала работающего катодом, в анод.

Таблица 25

Влияние общего сопротивления цепи Zn—Pt на направление и силу тока в ветви промежуточного электрода Cd, а также на потенциалы основного анода Zn и катода Pt в растворе 0.1N HCl и 3%-ном растворе NaCl

Значения потенциалов приводятся по отношению к каломельному электроду $\varepsilon_0 = 0.28V$. Знак плюс показывает, что электрод работает как катод, знак минус — как анод

Сопротивление внешней цепи Ω $R_A + R_K$	Сила тока в ветви Cd, mA	V		
		ε_{Zn}	ε_{Pt}	$V_{MN} = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_K}{2}$
В растворе 0.1 N HCl ($\varepsilon_{Cd} = -0.816$)				
420	+0.119	-1.052	-0.655	-0.853
600	+0.075	-1.051	-0.630	-0.840
800	+0.035	-1.052	-0.607	-0.829
1200	+0.000	-1.054	-0.577	-0.816
1400	-0.009	-1.055	-0.566	-0.810
2200	-0.030	-1.054	-0.532	-0.793
В 3%-ном растворе NaCl ($\varepsilon_{Cd} = -0.786$)				
2000	+0.079	-1.085	-0.819	-0.952
4000	+0.046	-1.086	-0.659	-0.872
6000	+0.024	-1.087	-0.579	-0.833
8000	+0.000	-1.087	-0.486	-0.786
10000	-0.012	-1.088	-0.443	-0.765

§ 5. Многоэлектродные неполяризованные системы

Займемся теперь в некотором смысле противоположным случаем, когда можно пренебречь поляризацией электродов и считаться только с омическими сопротивлениями в коррозионной многоэлектродной системе.

Пусть имеется в данных условиях практически не поляризующаяся система, состоящая из пяти электродов с значениями начальных электродных потенциалов $e_I > e_{II} > e_{III} > e_{IV} > e_V$. Для простоты предположим, что можно пренебречь внутренними сопротивлениями, малыми по сравнению с внешними. Последние мы будем изображать, как обычно, в виде спиралей и обозначать через ω . На фиг. 205 схематически изображен случай соединения наших пяти электродов „звездой“. Задача состоит в том, чтобы установить, какие из электродов будут катодами, какие — анодами. При подобного рода соединении электродов центральная точка x , где сходятся все внешние сопротивления, будет обладать некоторым общим значением потенциала e_x . Тогда сила тока в каждой ветви будет:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{e_I - e_x}{\omega_1} \\ I_2 &= \frac{e_{II} - e_x}{\omega_2} \\ &\dots\dots\dots \\ I_5 &= \frac{e_V - e_x}{\omega_5} \end{aligned} \quad (84)$$

Направление этих токов будет соответствовать полярности электродов. Если электрод является катодом, то положительное электричество исходит от него к точке x , от анода — наоборот. Таким образом, если $\frac{e_n - e_x}{\omega_n}$ имеет положительное значение, электрод n является катодом, если же эта величина меньше нуля — анодом. Чтобы найти значение e_x , вспомним, что сумма всех „анодных“ и „катодных“ токов во всех ветвях должна быть равна нулю, т. е.

$$\begin{aligned} &I_1 + I_2 + \dots + I_5 = 0 \\ \text{или} \quad &\frac{e_I - e_x}{\omega_1} + \frac{e_{II} - e_x}{\omega_2} + \dots + \frac{e_V - e_x}{\omega_5} = 0. \end{aligned} \quad (85)$$

Из этого уравнения легко определить:

$$e_x = \frac{\left[\frac{e_I}{\omega_1} + \frac{e_{II}}{\omega_2} + \dots + \frac{e_V}{\omega_5} \right]}{\left[\frac{1}{\omega_1} + \frac{1}{\omega_2} + \dots + \frac{1}{\omega_5} \right]}. \quad (86)$$

Теперь мы можем решить нашу задачу.

Электроды с значением потенциалов, более положительным, чем e_x , будут катодами; с более отрицательным, чем e_x , анодами.

$$e_n > e_x \text{ — катоды.} \quad (87)$$

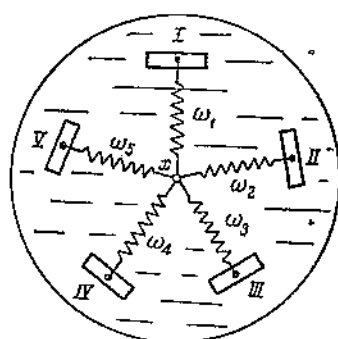
$$e_n < e_x \text{ — аноды.} \quad (88)$$

Понятно, что задачу можно решить для любого числа электродов.

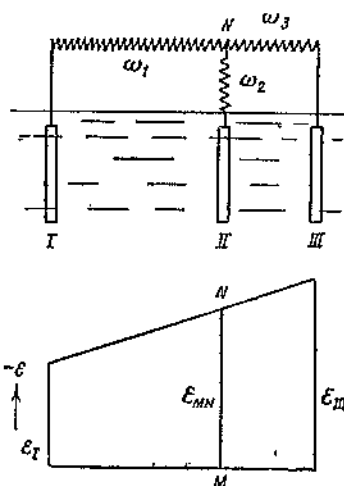
К решению поставленной задачи можно подойти и другим, менее совершенным, но более наглядным, путем. Пусть мы имеем трехэлектродную систему I, II, III (фиг. 206), причем $e_I > e_{II} > e_{III}$. Тогда e_I будет катодом и e_{III} анодом. Задача сводится к определению полярности электрода II. Пусть ветвь ω_2 имеет малое сопротивление по сравнению с ω_1 и ω_3 . Нетрудно видеть, что ω_1 представляет катодную ветвь внешнего сопротивления, а ω_3 — анодную ветвь. Тогда полярность электрода II будет зависеть не только от потенциалов всех электродов системы, но и от соотношения между ω_1 и ω_3 . Это ясно из схемы

падения потенциалов, изображенной на той же фиг. 206. Если ε_{II} более положительнее, чем ε_{MN} , то электрод II будет катодом; если ε_{II} меньше ε_{MN} , то электрод станет анодом. Передвигая точку контакта промежуточного электрода N, т. е. изменяя в сущности отношение $\frac{\omega_1}{\omega_3}$, меняем и величину ε_{MN} , а следовательно, при неизменном значении ε_{II} электрод II может иметь разную полярность в зависимости от отношения $\frac{\omega_1}{\omega_3}$.

Если сопротивления анодной и катод-



Фиг. 205. Схема соединения пяти электродов „звездой“



Фиг. 206. Трехэлектродная система (по Акимову и Томашову)

ной ветвей равны, т. е. $\omega_1 = \omega_3$, то ε_{MN} будет равно $\frac{\varepsilon_I + \varepsilon_{III}}{2}$ и, следовательно, полярность промежуточного электрода, выясняется из сравнения значения его потенциала и полусуммы потенциалов крайних электродов.

В табл. 26 представлены результаты опытов с системой $Zn-Cd-Pt$, подтверждающие роль отношения $\frac{\omega_1}{\omega_3}$ для определения полярности промежуточного электрода, т. е. Cd.

Таблица 26

Изменение направления и силы тока в ветви промежуточного электрода (Cd) в зависимости от отношения сопротивлений анодной и катодной ветвей цепи $Zn-Pt$

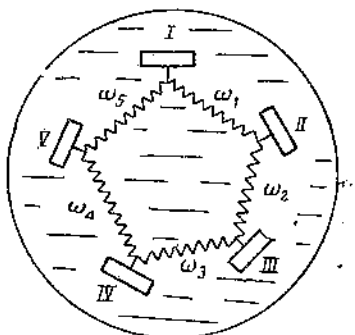
Электролит 0,2N HCl. Значения потенциалов приведены по отношению к 1 N каломельному электроду $\varepsilon_c = 0,28 V$; $\varepsilon_{Cd}^0 = 0,811 V$. Знак плюс показывает, что Cd работает, как катод, минус—как анод. Общее сопротивление внешней цепи $\omega_1 + \omega_3 = 1000 \Omega$.

Сопротивление		Отноше- ние ω_1/ω_3	Сила тока в ветви Cd, mA	ε_{MN} , V	ε_{Cd} в зам- кнутом состоя- нии, V	
анодной части цепи, ω_3 , Ω	катодной части цепи, ω_1 , Ω					
0	1000	∞	+0.12	-1.040	-1.020	Катодная по- ляризация
300	700	2.33	+0.07	-0.863	-0.843	
360	640	1.77	+0.03	-0.824	-0.814	
380	620	1.63	+0.00	-0.811	-0.811	
400	600	1.5	-0.03	-0.797	-0.807	Анодная по- ляризация
440	560	1.27	-0.10	-0.770	-0.802	
500	500	1	-0.20	-0.730	-0.795	
800	200	0.25	-1.08	-0.567	-0.785	
1000	0	0	—	-0.450	—	

Из табл. 26 ясно видно, что при достижении такого значения отношения ω_1/ω_3 (1.63), при котором $\varepsilon_{MN} = \varepsilon_{Cd}^0$, наступает обращение полярности промежуточного электрода Cd. При значениях соотношения ω_1/ω_3 больше указанного (1.63) кадмий работает как катод, при более низких, кадмий становится анодом. Чем сильнее разнится ε_{Cd} от ε_{MN} , тем энергичнее работает кадмий как анод или катод. Из таблицы видно также, какие изменения вносит анодная и катодная поляризация кадмия. Для этого нужно сравнить $\varepsilon_{Cd}^0 = -0.811$ и значения для потенциала кадмия в замкнутом (работающем) состоянии, помещенные в последнем столбце таблицы.

Рассмотрим теперь более сложную задачу для последовательного соединения электродов (фиг. 207). Опять будем считать, что система не поляризуется и что мы можем пренебречь внутренним сопротивлением, так что практически все падение потенциала происходит во внешней цепи. В этом случае каждый электрод связан со всеми прочими, но нет общей точки для всех ветвей, как это было в предыдущем случае.

Рассмотрим какой-либо электрод, например I. Этот электрод связан с электродом II двумя параллельно соединенными проводниками ω_1 и $\omega_2 + \omega_3 + \omega_4 + \omega_5$. С электродом III электрод I связан опять двумя параллельно соединенными проводниками $\omega_1 + \omega_2$ и $\omega_3 + \omega_4 + \omega_5$ и т. д. Для любого электрода будет справедливо подобного же рода рассуждение. Для многоэлектродной системы мы должны рассмотреть, следовательно, все возможные сочетания по два для всего числа электродов системы. Число сочетаний равно



Фиг. 207. Схема последовательного соединения пяти электродов

$$\left(\frac{n}{k}\right) = \frac{n!}{k!(n-k)!}, \quad (89)$$

где n — число электродов системы и k — число элементов в сочетании.

Тогда для нашей пятиэлектродной системы число всех сочетаний по два будет

$$\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{1 \cdot 2 \cdot (1 \cdot 2 \cdot 3)} = 10.$$

Выпишем эти комбинации.

I—II;
I—III; II—III;
I—IV; II—IV; III—IV;
I—V; II—V; III—V; IV—V.

Для каждого сочетания электродов будут два параллельно соединенных проводника, как уже было отмечено выше.

Теперь мы можем определить силу тока в каждой ветви сопротивления.

Для сокращения будем обозначать сумму сопротивлений $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ через ω_{1-3} ; тогда для сил токов в ветвях нашей пятиэлектродной системы мы можем написать два столбца таких выражений (см. стр. 212).

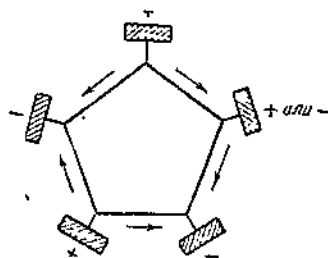
Теперь для любой ветви сопротивления мы можем определить силу тока. Для этого из обоих столбцов нужно выбрать выражения, в которые входят сопротивления данной ветви (одно или в сумме с другими) и просуммировать

Сила тока в одной ветви	Сила тока в другой параллельной ветви	Сочетание электродов	Сила тока в одной ветви	Сила тока в другой параллельной ветви	Сочетание электродов
$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_1}$	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_2 - 5}$	I—II	$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{IV}}{\omega_2 - 3}$	$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{IV}}{\omega_4 - 1}$	II—IV
$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_1 - 3}$	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_3 - 5}$	I—III	$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_V}{\omega_2 - 4}$	$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_V}{\omega_5 - 1}$	II—V
$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{IV}}{\omega_1 - 3}$	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{IV}}{\omega_4 - 5}$	I—IV	$\frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_{IV}}{\omega_3}$	$\frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_{IV}}{\omega_4 - 2}$	III—IV
$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_V}{\omega_1 - 4}$	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_V}{\omega_5}$	I—V	$\frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_V}{\omega_3 - 4}$	$\frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_V}{\omega_5 - 2}$	III—V
$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III}}{\omega_2}$	$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III}}{\omega_3 - 1}$	II—III	$\frac{\varepsilon_{IV} - \varepsilon_V}{\omega_4}$	$\frac{\varepsilon_{IV} - \varepsilon_V}{\omega_5 - 3}$	IV—V

эти выражения. Так, например, для ветви ω_1 суммарный ток $\sum I_1$ будет равен:

$$\sum I_1 = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_1} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_1 - 3} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{IV}}{\omega_1 - 3} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_V}{\omega_1 - 4} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III}}{\omega_2 - 1} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{IV}}{\omega_4 - 1} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_V}{\omega_5 - 1} + \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_{IV}}{\omega_4 - 2} + \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_V}{\omega_5 - 2} + \frac{\varepsilon_{IV} - \varepsilon_V}{\omega_5 - 3}. \quad (90)$$

Аналогичным образом и для других ветвей сопротивления получим суммарные токи $\sum I_2$; $\sum I_3$; $\sum I_4$; $\sum I_5$.



Фиг. 208. Схема, поясняющая соотношение между направлением токов в ветвях сопротивления и полярностью электродов (Акимов)

Чтобы решить вопрос о полярности данного электрода, необходимо сравнить силу токов в двух ветвях сопротивления, исходящих от данного электрода (для электрода I это будут ω_1 и ω_5 , для электрода III ω_3 и ω_2 и т. д.). Если направление токов таково, что положительное электричество в обеих ветвях движется от электрода, то электрод является катодом, если, наоборот, положительное электричество движется к электроду в обеих ветвях, то электрод — анод, если, наконец, электричество в одном проводнике движется к электроду, в другом от электрода, то полярность электрода определяется соотношением между силами токов в одной и другой ветви. Сказанное поясняет схема на фиг. 208.

Учитывая знаки, критериями полярности в нашей пятиэлектродной системе, для электродов будут следующие выражения:

$$\begin{aligned} \text{I} \quad \sum I_1 - \sum I_5 &= \Delta_I \\ \text{II} \quad \sum I_2 - \sum I_1 &= \Delta_{II} \\ \text{III} \quad \sum I_3 - \sum I_2 &= \Delta_{III} \\ \text{IV} \quad \sum I_4 - \sum I_3 &= \Delta_{IV} \\ \text{V} \quad \sum I_5 - \sum I_4 &= \Delta_V \end{aligned} \quad (91)$$

Если $\Delta_n > 0$, электрод является катодом, если $\Delta_n < 0$, электрод является анодом.

Таким же способом можно решить задачу для любого числа электродов, соединенных последовательно. Более сложные случаи соединения электродов, например, частью звездой, частью последовательно или и звездой и последовательно, тоже могут быть решены аналогичными методами.

Обратимся теперь к случаю многоэлектродной системы, у которой внутреннее сопротивление гораздо больше, чем внешнее, так что можно совсем не считаться с внешним сопротивлением и положить его равным нулю. Этот случай практически наиболее важен, так как сложная конструкция из разнородных металлов или сплавов со сложной структурой в слабо проводящих растворах относится к этой именно группе. Опять будем считать нашу систему не поляризующейся. При данной удельной электропроводности электролита, внутреннее сопротивление между отдельными электродами будет определяться площадью электродов и расстоянием между ними. На фиг. 209 схематически показаны пути тока в электролите для одного из электродов пятиэлектродной системы (а) и на той же фигуре изображена эквивалентная проводниковая модель для всех электродов (б). В этой модели, следовательно, каждый электрод соединен со всеми другими, и мы должны учесть следующие комбинации электродов:

- I—II;
I—III; II—III;
I—IV; II—IV; III—IV;
I—V; II—V; III—V; IV—V.

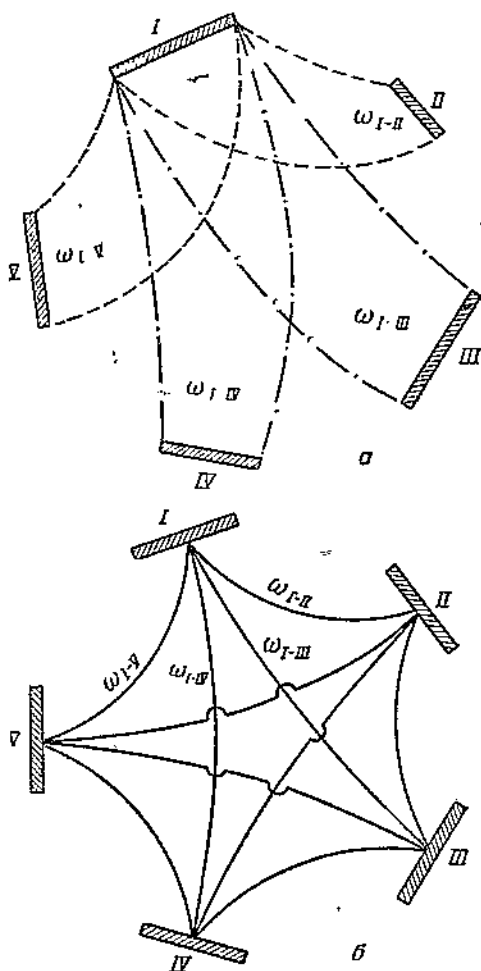
Для простоты положим, что все площади электродов и все расстояния между каждой парой их равны и, следовательно, все сопротивления для любой комбинации электродов одинаковы. Тогда для электрода I сумма токов будет определяться следующим выражением:

$$\sum I_i = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{IV}}{\omega} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_V}{\omega} = \frac{4\varepsilon_I - (\varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} + \varepsilon_{IV} + \varepsilon_V)}{\omega}. \quad (92)$$

Аналогичное выражение суммы токов будет и для всех других электродов, например, для электрода V:

$$\sum I_V = \frac{4\varepsilon_V - (\varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} + \varepsilon_{IV})}{\omega}. \quad (93)$$

Критерием полярности, очевидно, будет направление тока. Если $\sum I_n > 0$, то электрод является катодом, если $\sum I_n < 0$, электрод является анодом.



Фиг. 209. Схема, показывающая пути тока в электролите для электрода I в пятиэлектродной системе (а) и эквивалентную проводниковую схему для всех электродов системы (б). Внешние проводники не показаны (Акимов)

На основании уравнения (92) можно переписать условие полярности для электрода I следующим образом:

Если

$$\epsilon_I > \frac{(\epsilon_{II} + \epsilon_{III} + \epsilon_{IV} + \epsilon_V)}{4}, \quad (94)$$

электрод I — катод.

Если

$$\epsilon_I < \frac{(\epsilon_{II} + \epsilon_{III} + \epsilon_{IV} + \epsilon_V)}{4}, \quad (95)$$

электрод I — анод.

Аналогичным образом определяется полярность и для всех других электродов.

Если расстояния между электродами, а следовательно, и внутренние сопротивления не равны, то следует воспользоваться более общим выражением. В пятиэлектродной системе для электрода I суммарный ток будет равен:

$$\sum I_i = \frac{\epsilon_I - \epsilon_{II}}{\omega_{I-II}} + \frac{\epsilon_I - \epsilon_{III}}{\omega_{I-III}} + \frac{\epsilon_I - \epsilon_{IV}}{\omega_{I-IV}} + \frac{\epsilon_I - \epsilon_V}{\omega_{I-V}}. \quad (96)$$

Подобным же образом выражается суммарный ток и для других электродов.

Критерием полярности будет:

$$\sum I_i > 0 \text{ — катод,} \quad (97)$$

$$\sum I_i < 0 \text{ — анод.} \quad (98)$$

Следует помнить, что в рассматриваемых условиях сопротивление между парой электродов нашей системы не будет пропорционально расстоянию между ними; внутреннее сопротивление и расстояние между электродами здесь связаны гораздо более сложной функцией.

Если площади электродов не равны, то для приближенного учета этого обстоятельства можно воспользоваться соотношениями, уже изложенными выше (гл. IV).

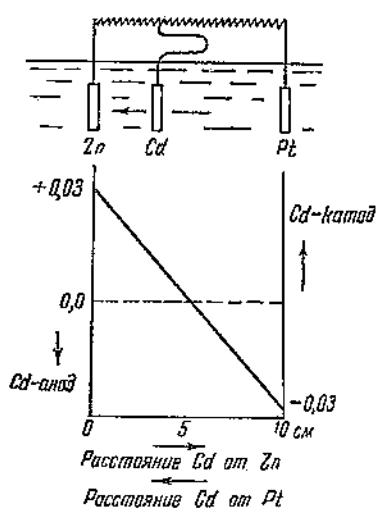
Внутреннее сопротивление между отдельными электродами системы зависит от положения электродов друг относительно друга и от соотношения их площадей. Таким образом, полярность электродов в многоэлектродной системе, для которой главную роль играет внутреннее сопротивление, будет зависеть от: а) потенциалов электродов; б) их взаимного расположения; в) площадей электродов.

Приведем опыт, наглядно показывающий зависимость полярности промежуточного электрода от его положения в электролите относительно крайних электродов (катада и анода).

Изучалась система Zn—Cd—Pt в растворе 0.1 N HCl. Расположение электродов и результаты опыта представлены на фиг. 210.

Промежуточный электрод Cd можно было

перемещать между Zn и Pt и следить за силой тока в цепи Cd по миллиамперметру. Предварительно подбором соотношения ω_1 и ω_2 внешнего сопротивления добивались того, что в среднем положении между Zn и Pt в цепи Cd ток был равен нулю, т. е. Cd являлся нейтральным электродом. Тогда переме-



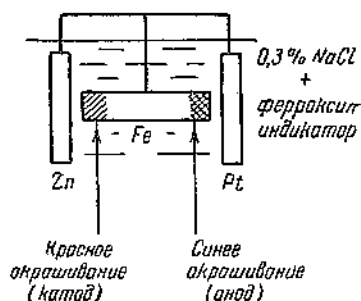
Фиг. 210. Изменение силы тока в ветви промежуточного электрода (Cd) и его полярности в зависимости от положения по отношению к Zn и Pt (Томашов)

ещение Cd электрода к Pt делало его анодом, перемещение к Zn — катодом. Полярность электрода Cd и интенсивность его работы легко установить по направлению и силе тока в ветви.

Если поместить между анодом и катодом электрод удлиненной формы (фиг. 211), то одна часть электрода, обращенная к аноду, будет работать как катод, противоположная сторона, близкая к катоду, будет анодом. Опыт легко осуществить, помещая между Zn и Pt железный брусок и вводя в раствор 0,3%-ного NaCl анодный $[K_3Fe(CN)_6]$ и катодный (фенолфталеин) индикаторы. Тогда сторона железного бруска, обращенная к Pt, станет синей, а обращенная к Zn — красной.

Приведем еще опыт, показывающий, что включение нового, более сильного катода (с более электроположительным потенциалом) увеличивает работу анодов и может перевести часть или все промежуточные электроды в аноды; наоборот, подключение сильного анода может перевести промежуточные электроды из анодов в катоды.

Электроды Zn—Al—Cd—Pb—Pt в растворе 3%-ного NaCl одинаковой площади включались в определенной последовательности соединением на звезду. Внешнее сопротивление во всех ветвях было одинаково и мало (12). Миллиамперметром можно было измерить силу тока в ветви каждого электрода, не изменяя величины внешнего сопротивления. Результаты опыта приведены в табл. 27.



Фиг. 211. Схема, показывающая полярность продолговатого электрода между анодом и катодом (Томашев)

Таблица 27

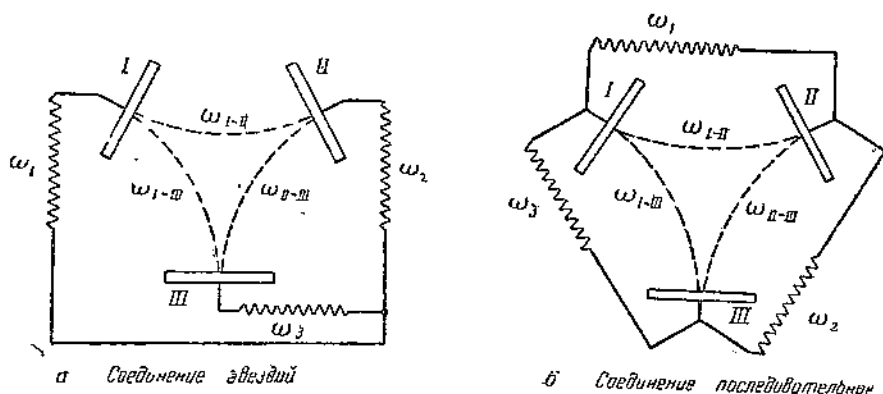
Последовательное включение электродов системы Zn—Al—Cd—Pb—Pt в 3%-ном растворе NaCl

Знак плюс — электрод работает, как катод, знак минус — как анод

	Сила тока в ветвях, мА				
	Zn	Al	Cd	Pb	Pt
1	—	—0.021	+0.021	—	—
2	—	—0.034	—0.020	+0.054	—
3	—0.184	+0.036	+0.070	+0.078	—
4	—0.318	+0.016	+0.018	+0.074	+0.160

Подключение к паре $Al^-—Cd^+$ электрода Pb переводит Cd в анодное состояние (2). Включение Zn-электрода — сильного анода — сразу переводит оба промежуточных электрода Al и Cd в катоды (3). Включение нового сильного катода Pt, хотя и ослабляет катодную работу промежуточных электродов, но еще не в состоянии перевести их в аноды (4). Однако, если сильно увеличить поверхность Pt, то можно все промежуточные электроды перевести в аноды.

Нам следует теперь рассмотреть наиболее сложный случай многоэлектродной неполяризующейся системы, когда приходится считаться и с внешним и с внутренним сопротивлением. Мы разберем этот случай в простейшем виде для трехэлектродной системы. Сначала рассмотрим соединение внешних проводников звездой (фиг. 212, а), а затем последовательное (фиг. 212, б).



Фиг. 212. Схема трехэлектродной системы при наличии внутреннего и внешнего сопротивления (Акимов)

Во внешних проводниках будут течь токи I_1 , I_2 , I_3 , определяемые следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_x}{\omega_1 + \omega'}, \\ I_2 &= \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_x}{\omega_2 + \omega''}, \\ I_3 &= \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_x}{\omega_3 + \omega'''} \end{aligned} \quad (99)$$

Здесь ε_x — точка общего потенциала (центр звезды), также как и для разобранный выше случая; ω' , ω'' , ω''' — компоненты внутреннего сопротивления. Эти величины связаны между собой и с величиной внутренних сопротивлений ω'_{I-II} , ω'_{I-III} , ω'_{II-III} следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \omega' + \omega'' &= \omega'_{I-II} \\ \omega' + \omega''' &= \omega'_{I-III} \\ \omega'' + \omega''' &= \omega'_{II-III} \end{aligned} \quad (100)$$

По закону Кирхгоффа в точке ε_x общая сумма токов должна быть равна нулю, т. е.

$$I_1 + I_2 + I_3 = 0. \quad (101)$$

Теперь мы получили семь уравнений с семью неизвестными. Определим значения ω' , ω'' , ω''' :

$$\begin{aligned} \omega' + \omega'' &= \omega'_{I-II} \\ \omega' + \omega''' &= \omega'_{I-III} \\ \omega'' + \omega''' &= \omega'_{II-III} \\ 2\omega'' + \omega' + \omega''' &= \omega'_{I-II} + \omega'_{II-III} \\ 2\omega'' &= \omega'_{I-II} + \omega'_{II-III} - (\omega' + \omega''') \end{aligned}$$

но

$$\omega' + \omega''' = \omega'_{I-III}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} 2\omega'' &= \omega'_{I-II} + \omega'_{II-III} - \omega'_{I-III}; \\ \omega'' &= \frac{\omega'_{I-II} + \omega'_{II-III} - \omega'_{I-III}}{2}. \end{aligned} \quad (102)$$

Для ω' и ω'' найдем подобным же образом:

$$\omega' = \frac{\omega_{I-II} - \omega_{II-III} + \omega_{I-III}}{2}, \quad (103)$$

$$\omega'' = \frac{\omega_{I-III} - \omega_{I-II} + \omega_{II-III}}{2}. \quad (104)$$

Определим теперь величину ε_x :

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_x}{\omega_I + \omega'} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_x}{\omega_{II} + \omega''} + \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_x}{\omega_{III} + \omega'''} = 0,$$

обозначим

$$\omega_I + \omega' = \omega_I + \frac{\omega_{I-II} - \omega_{II-III} + \omega_{I-III}}{2} = \Omega_I,$$

$$\omega_{II} + \omega'' = \omega_{II} + \frac{\omega_{I-II} + \omega_{II-III} - \omega_{I-III}}{2} = \Omega_{II},$$

$$\omega_{III} + \omega''' = \omega_{III} + \frac{\omega_{I-III} - \omega_{I-II} + \omega_{II-III}}{2} = \Omega_{III},$$

тогда

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_x}{\Omega_I} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_x}{\Omega_{II}} + \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_x}{\Omega_{III}} = 0.$$

Решая это уравнение относительно ε_x , получим:

$$\varepsilon_x = \frac{\varepsilon_I \Omega_{II} \Omega_{III} + \varepsilon_{II} \Omega_I \Omega_{III} + \varepsilon_{III} \Omega_I \Omega_{II}}{\Omega_{II} \Omega_{III} + \Omega_I \Omega_{III} + \Omega_I \Omega_{II}}, \quad (105)$$

критерием полярности, понятно, будет соотношение потенциала электрода и ε_x ; если

$$\varepsilon_n > \varepsilon_x, \quad (106)$$

электрод n — катод; если

$$\varepsilon_n < \varepsilon_x, \quad (107)$$

электрод n — анод.

Для системы с большим числом электродов будут получаться более громоздкие выражения, но суть решения задачи принципиально остается той же самой.

Для трехэлектродной системы с последовательным соединением получается несколько более сложное решение.

Разобранные выше типичные случаи показывают, что полярность электрода в неполяризующейся многоэлектродной системе зависит:

- 1) от значения электродных потенциалов всех электродов,
- 2) от соотношения площадей всех электродов,
- 3) от взаимного расположения электродов в электролите,
- 4) от удельного сопротивления электролита,
- 5) от величины внешних сопротивлений между электродами,
- 6) от способа соединения электродов внешними проводниками.

Пункты 2 и 3 определяют внутреннее сопротивление между отдельными электродами.

В практике могут встретиться еще более сложные случаи, когда и омические сопротивления и поляризация в равной мере важны и должны быть учитываемы. В настоящее время эти случаи не получили еще общего теоретического решения, хотя, несомненно, решение это возможно. Пока приходится удовлетвориться либо качественной прикидкой на основании разбора приведенных выше типичных случаев, либо решать задачу экспериментально.

Просуммируем основные выводы теории, применимые для важных в практике случаев, т. е. когда приходится считаться и с омическими сопротивлениями и с поляризацией.

При этом мы будем иметь в виду, главным образом, многоэлектродные системы с малым внешним сопротивлением, так как многочисленные случаи и структурной коррозии и случаи коррозии сложных конструкций относятся к этой категории.

1. Полярность электродов сложной системы, за исключением крайних электродов, наиболее отрицательного и наиболее положительного, зависит от значения электродных потенциалов всех электродов данной системы и их поляризационных характеристик.

2. Чем выше электрическое сопротивление системы (высокие значения внешних сопротивлений, низкая электропроводность раствора, большие расстояния между электродами, наличие плохопроводящих пленок на электродах), тем меньше приходится учитывать явления поляризации и рассчитывать систему лишь на основании начальных электродных потенциалов и омических сопротивлений между электродами. И наоборот, чем ниже электрическое сопротивление, тем в большей степени полярность электродов системы определяется начальными электродными потенциалами и поляризационными кривыми всех электродов.

3. Чем выше электрическое сопротивление в ветви данного электрода (внешнее или внутреннее), тем меньше его влияние на остальные электроды системы и тем меньше зависимость его от остальных членов системы.

4. При малом внешнем сопротивлении или при близких значениях внешних сопротивлений в ветвях всех электродов более близко расположенные к основному катоду промежуточные электроды имеют больше шансов стать анодами и более близко расположенные к основному аноду — стать катодами.

5. Чем меньше площадь электрода, тем меньше, при прочих равных условиях, влияние его на основные члены многоэлектродной системы. Чем больше площадь электрода, тем сильнее его влияние на другие электроды и тем слабее на него влияние других членов системы.

6. Чем сильнее поляризуемость электрода (анодная, если электрод в данном случае работает как анод, и катодная, если электрод служит катодом), тем меньше его влияние на остальные электроды многоэлектродной системы.

7. Факторы, уменьшающие катодную поляризацию (повышение окислительной способности среды, понижение pH, увеличение площади катодов, увеличение общего электрического сопротивления), усиливая работу основного катода (или катодов), способствуют переводу слабых катодов в аноды, т. е. вообще увеличению числа анодов в системе. К этому же ведет и включение в систему нового, еще более сильного катода. Наоборот, повышение катодной поляризации ведет к ослаблению работы катодов, приводит к переходу слабых анодов в катоды. Это же может вызвать исключение из системы сильного катода.

8. Повышение потенциала анодов за счет усиления анодной поляризации или исключение из системы наиболее сильного анода, а также уменьшение площади анодов способствует переходу слабых катодов в аноды, т. е. может увеличить число анодов в системе.

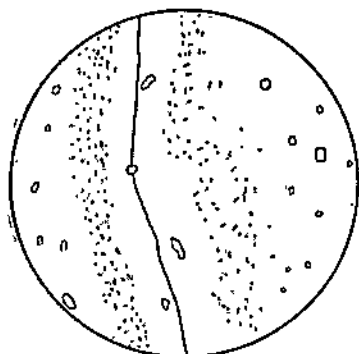
Включение в систему нового сильного анода или уменьшение анодной поляризации, наоборот, приводит к переводу слабых анодов в катоды.

§ 6. Теория интеркристаллитной коррозии

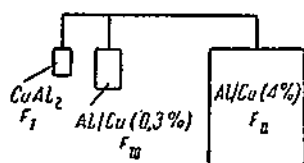
Теория многоэлектродных систем позволяет рассмотреть практически важную и теоретически интересную группу явлений интеркристаллитной коррозии.

Известно, что многие алюминиевые сплавы, содержащие медь, после искусственного старения (нагрев после закалки до 150°) обнаруживают склонность к интеркристаллитной коррозии. Микроследование показывает, что распад твердого раствора Al/Cu и выделение интерметаллического соединения CuAl_2 особенно энергично происходит по границам зерен. Для сплава, содержащего 4% Cu, получается зона почти чистого алюминия (с содержанием в твердом растворе 0.3% Cu). Далее, зона этого же состава с выделениями CuAl_2 и, наконец, зона мало измененного твердого раствора Al с 4% Cu (фиг. 213). Последняя зона при искусственном старении тоже несколько обедняется медью, но внутри зерен выпадение CuAl_2 происходит в значительно меньшей степени и более равномерно. В результате получается значительная разница между потенциалом зерен и границей.

Браун, Финк и Миерс провели следующий опыт. Крупнозернистый сплав с 4% Cu был закален и подвергнут искусственному старению при 150° в течение 16 час. Сплав после этого приобрел большую склонность к интеркристаллитной коррозии. Затем при помощи электрода с капиллярным носиком удалось промерить потенциал зоны у границы зерен и потен-



Фиг. 213. Граница между зернами сплава Al + 4% Cu после искусственного старения при большом увеличении (схематически)



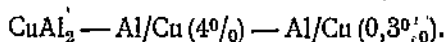
Фиг. 214. Схематическое изображение сплава Al + 4% Cu после искусственного старения в виде трехэлектродной системы (Акимов)

циал самих зерен. Результаты измерения в растворе $0.53\% \text{ NaCl} + 0.03\% \text{ H}_2\text{O}_2$ оказались следующие:

потенциал границы (средний) — 0.335 V (колебания от -0.227 до -0.406)
 потенциал зерна (средний) — 0.244 V (колебания от -0.204 до -0.374)

Мы видим, что даже при несовершенной методике (ширина измеряемой зоны на границе порядка 1 мм, тогда как ширина истинной зоны порядка 0.001 — 0.01 мм) получается разница потенциалов около 0.09 V .

Алюминиево-медный сплав после искусственного старения следует рассматривать как трехэлектродную систему:



Электродные потенциалы сплавов алюминий—медь и их структурных составляющих по данным различных авторов собраны в табл. 28, стр. 220.

К сожалению, мы не знаем еще поляризационных характеристик всех структурных составляющих, и поэтому можно рассматривать эту систему только качественно. Схематически можно нашу систему представить, как это изображено на фиг. 214.

Электрод I, имеющий наиболее высокий электродный потенциал, будет катодом, электрод III, обладающий наиболее низким потенциалом, — анодом. Вопрос, собственно, сводится к полярности электрода II.

Таблица 28

Электродные потенциалы алюминиевых сплавов и их структурных составляющих
(в вольтах)

Электрод	Акимов и Кларк, 1941, 3%-ный NaCl	Акимов и Олешко, 3%-ный NaCl	Акимов и Олешко 1932, 1 N KCl	Босхардт 1931, 3%-ный NaCl	Браун 1941, 0.5% NaCl 0.08% H ₂ O ₂
Алюминий чистый . .	—0.55	—0.55	—	—0.50	—0.59
Алюминий с 0.3% Си в твердом раство- ре	—0.54	—	—	0.48	—
Алюминий с 4% Си в твердом раство- ре	—0.47 до —0.44	—0.44 до —0.41	—0.44	—0.37	—0.44— —0.28
SiAl ₂	—	—0.37	—	—	—
Алюминий с 4% Си отожженный . . .	—	—	—0.50	—0.48	—

С внешними сопротивлениями можно не считаться по причине их малой величины, и, таким образом, во внимание нужно принимать только внутренние сопротивления. Площади электродов на схеме, примерно, следуют порядку величины площадей структурных составляющих ($F_{II} \gg F_I > F_{III}$). Хотя электрод II расположен в среднем дальше от электрода I, чем от электрода III, но разница эта скрадывается за счет большой величины электрода II.

Сначала предположим, что электроды имеют приблизительно равную площадь и расположены на равных расстояниях. Тогда критерием полярности электрода II будет сравнение его потенциала с значением полусуммы потенциалов крайних электродов. В 3%-ном растворе NaCl получим

$$e_{II} = -0.45; \frac{e_I + e_{III}}{2} = -0.46.$$

Таким образом, электрод II в этих условиях лежал бы на границе анод-катод. Однако, если мы учтем малую относительную величину электрода I, что усиливает катодный характер промежуточного электрода, то можно считать, что электрод II будет катодом в нашей системе.

Мы вели расчет на основании начальных значений электродных потенциалов. Однако поляризация значительно изменит их, и это следует принять во внимание. Известно, что катодная поляризация обычно значительно сильнее анодной. Поэтому можно ожидать больший сдвиг потенциала электрода I в отрицательную сторону по сравнению с изменением потенциала электрода III в положительную сторону. Нетрудно видеть, что в этом случае электрод II имеет еще больше шансов стать катодом.

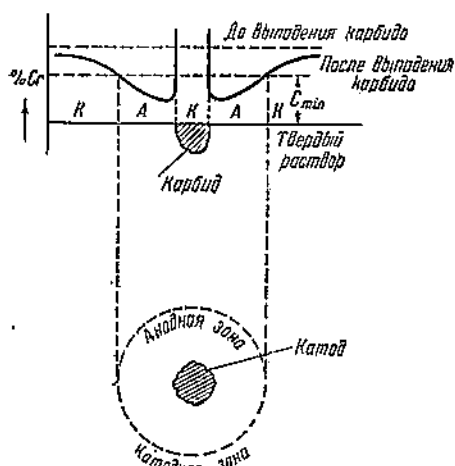
Таким образом электрод III (границы зерен) будет анодом и будет находиться под воздействием двух катодов: электрода I малой площади, но более электроположительного, и электрода II, гораздо большей площади, но с более низким значением потенциала, чем у электрода I. В результате будет наблюдаться интенсивная коррозия границ, т. е. интеркристаллитная коррозия.

Чтобы исключить интеркристаллитную коррозию совсем или превратить ее в гораздо менее опасную общую коррозию, существует несколько способов. Во-первых, можно присоединением к системе нового сильного анода перенести коррозию на этот новый электрод. Сюда относятся методы защиты цинковым протектором под водой, плакировка чистым алюминием листовых

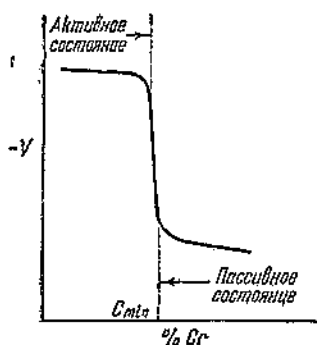
материалов. Затем можно попытаться понизить электродный потенциал зерна введением в состав твердого раствора электроотрицательного компонента. Было отмечено, что с введением в состав алюминиевых сплавов, содержащих медь, некоторого количества магния, резко снижается склонность сплава к интеркристаллитной коррозии. В этом случае соотношение потенциалов в системе получается такое, что само зерно (электрод II) также является анодом. Поэтому коррозия распределяется не только на границы зерен, но и на большую часть поверхности металла. Наконец, в большинстве случаев надлежащим выбором сплава удается избежать применения сплавов с искусственным старением.

Подобным же образом следует рассматривать интеркристаллитную коррозию нержавеющей стали. При нагреве многих высокохромистых и хромоникелевых нержавеющей сталей до $600\text{--}800^\circ$ происходит выпадение хромово-железных карбидов $\text{Cr}_4(\text{Fe})\text{C}$ из твердого раствора. Экспериментальные дан-

ные показывают, что на каждую весовую часть углерода в карбиде приходится 11—12 частей хрома. Таким образом, понижение содержания углерода в твердом рас-



Фиг. 215. Изменение концентрации хрома около выпавшего карбида (по Бейну)



Фиг. 216. Потенциал твердых растворов Fe—Cr в слабоокислительном растворе

творе, вследствие выпадения карбидов, на 0.1% ведет к обеднению сплава хромом приблизительно на 1% . Казалось бы, что если в сплаве имеется некоторый избыток хрома ($13\text{--}18\%$ вместо минимально необходимых $10\text{--}12\%$), то такое снижение содержания хрома не могло бы резко сказаться на понижении коррозионной стойкости стали. Однако в этом случае неравномерность обеднения хромом приводит к тяжелым последствиям. На фиг. 215 схематически изображено изменение концентрации хрома при выпадении отдельного карбида из твердого раствора Fe—Cr—C или Fe—Cr—Ni—C. В результате нагрева стали 18-8 до $600\text{--}800^\circ$ область границ зерен представляет сильно обедненный хромом твердый раствор ($5\text{--}8\%$ Cr) с включениями карбидов. Само зерно теряет хрома значительно меньше; можно считать, что понижение концентрации хрома в твердом растворе не превосходит здесь $2\text{--}3\%$. Если металл находится в соприкосновении с раствором, содержащим кислород воздуха, например, водопроводной или морской водой, с раствором FeSO_4 или раствором HNO_3 не очень высокой концентрации ($40\text{--}50\%$), то само зерно с достаточным содержанием хрома и хромово-железные карбиды будут пассивироваться и приобретать положительное значение потенциала; тогда как граница, сильно обедненная в отношении хрома, не сможет

перейти в пассивное состояние, и потенциал ее будет гораздо более отрицательным.

По измерениям Бенедикса и Сундберга (1926) электродный потенциал сплавов Fe—Cr, содержащих 10—12% Cr в растворе 1NFeSO₄, в присутствии кислорода равен +0.58 V, а потенциал сплава с содержанием 6—8% Cr равен —0.36 V. Электродный потенциал хромового карбида еще не измерен, но, учитывая высокое содержание хрома в нем и прочность химических связей, можно считать с полным правом, что потенциал его в этих условиях будет еще выше: +0.6 V. Схематически изменение электродного потенциала твердого раствора Fe—Cr, в зависимости от содержания Cr для не слишком сильных окислительных сред, изображено на фиг. 216.

Получается трехэлектродная система: (I) Cr₃(Fe)C [карбид]—(II) Fe/Cr [зерно > 10% Cr]—(III) Fe/Cr [граница < 8% Cr], в которой электроды I и II—катоды и электрод III—анод. Опять-таки и здесь относительно небольшая площадь границ зерен находится под воздействием катода (II) большой площади, вследствие чего коррозионный ток достигает большой силы и возникает быстрая интеркристаллитная коррозия.

Методы борьбы с интеркристаллитной коррозией нержавеющей стали основаны на введении в состав стали весьма энергичных карбидообразователей (Ti, Nb, Ta). Эти элементы уже при изготовлении стали образуют весьма устойчивые карбиды, не переходящие в твердый раствор при закалке стали даже от весьма высоких температур (1100—1200°). Хром совсем не участвует в карбидообразовании или во всяком случае участвует в гораздо меньшей степени и поэтому не происходит местного обеднения хромом около выделившихся карбидов. Трехэлектродная система превращается, следовательно, в двухэлектродную: Fe/Cr (> 10% Cr)—карбид (Ti, Nb, Ta). В этой системе карбиды могут и не играть роли катодов, так как содержание хрома в них низкое. Но даже если бы карбид и оказался катодом по отношению к твердому раствору Fe/Cr, это не представило бы большой опасности, поскольку общая площадь карбидов относительно невелика и распределены они равномерно среди зерен твердого раствора.

Мы совершенно не останавливаемся здесь на весьма важном факторе—напряжениях, которые в сильнейшей степени способствуют появлению интеркристаллитного типа коррозии; электрохимия этой группы явлений еще совершенно не изучена.

Многочисленные примеры многоэлектродных систем представляют сварные швы. Здесь наплавленный металл, зона измененного нагрева основного материала и неизменная зона составляют по крайней мере три электрода системы. В более сложных случаях приходится считаться с еще большим числом электродов. Иногда приходится учитывать и структуру каждой зоны. В этом случае число электродов рассматриваемой системы получается очень значительным.

§ 7. Теория положительного дифференц-эффекта

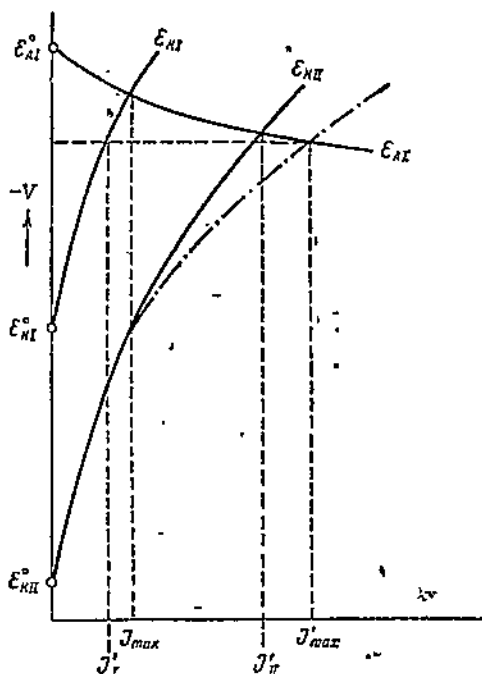
Понятие о положительном и отрицательном дифференц-эффекте уже было дано ранее (гл. IV). Теория многоэлектродных систем представляет возможности для объяснения положительного дифференц-эффекта, не прибегая к каким-либо искусственным гипотезам. Задача о положительном дифференц-эффекте сводится в сущности к вопросу: как будет работать в простейшем случае бинарная система при включении нового, более сильного катода, т. е. при переходе от двухэлектродной системы к трехэлектродной. Решим эту задачу для двух разных случаев:

1. Омическое сопротивление можно не принимать во внимание и считаться только с поляризацией.

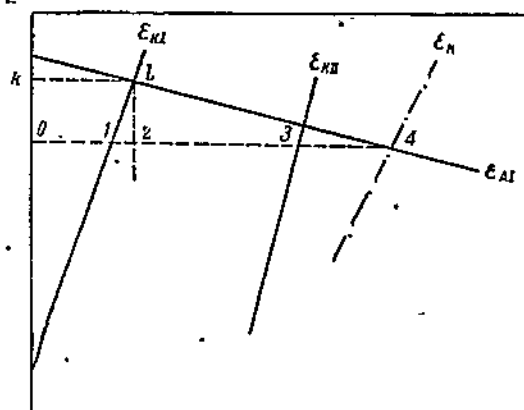
2. Поляризацию можно не учитывать ввиду значительных омических сопротивлений в системе.

Сначала рассмотрим первый случай. Воспользуемся методом сложения поляризационных кривых, изложенным уже в § 2 главы.

Пусть мы имеем двухэлектродную коррозионную систему, причем значения начальных потенциалов для электродов системы будут ϵ_{KI}^0 и ϵ_{AI}^0 . На фиг. 217 представлены поляризационные диаграммы для этих электродов и максимальная сила тока для двухэлектродной системы $I_{\max}$. Присоединим теперь сильный катод с начальным потенциалом ϵ_{KII}^0 . Найдем значение максимального тока для трехэлектродной системы $I'_{\max}$ и силу тока, приходящуюся на каждый катод (I'_I и I'_{II}) в трехэлектродной системе. Из построения следует, что сила тока $I'_I < I_{\max}$, т. е. что с присоединением более сильного катода более слабый катод начинает работать слабее. Из чертежа видно, что чем сильнее второй катод, т. е. чем правее пересекает он кривую ϵ_{AI} , тем в большей степени произойдет ослабление работы катода I. При достаточно сильном катоде II (малая катодная поляризация, положительный начальный потенциал) катод I может даже перейти в анод, т. е. его катодная работа будет полностью прекращена. Ослабление работы более слабых катодов локальных элементов при включении нового сильного катода и представляет собою явление положительного дифференц-эффекта.



Фиг. 217. Поляризационная диаграмма, поясняющая явление положительного дифференц-эффекта для полностью поляризованной системы (Акимов)



Фиг. 218. Диаграмма, доказывающая пропорциональность дифференц-эффекта силе тока в цепи второго катода (Акимов)

вая ϵ_K — суммарная кривая для катодных кривых. Очевидно, отрезок 0—1 будет равен силе тока в ветви катода I после присоединения катода II; от-

даже перейти в анод, т. е. его катодная работа будет полностью прекращена. Ослабление работы более слабых катодов локальных элементов при включении нового сильного катода и представляет собою явление положительного дифференц-эффекта.

Если для упрощения задачи представить поляризационные кривые в виде прямых, то можно показать, что удовлетворяется и основное правило дифференц-эффекта — пропорциональность между силой тока в цепи нового катода и величиной дифференц-эффекта. Пусть на фиг. 218 прямые ϵ_{AI} и ϵ_{KI} представляют анодную и катодную поляризационные кривые пары, прямая ϵ_{KII} — поляризационная кривая для второго более сильного катода, кривая ϵ_K — суммарная кривая для катодных кривых. Очевидно, отрезок 0—1

резок $0-2=K-I$ и равен силе тока в ветви катода I до присоединения второго катода, и, следовательно, отрезок $1-2=(0-2)-(0-I)$ будет выражать дифференц-эффект Δ . Отрезок $0-4$ представляет общий ток, отрезок $0-3$ ток в цепи катода II (обозначим через I_{II}); очевидно (по условиям сложения), отрезок $0-3=(0-4)-(0-I)$. Тогда, рассматривая треугольник 114 и принимая во внимание, что $1-2$ — высота этого треугольника, можем написать:

$$\frac{1-2}{2-4}=m, \quad (108)$$

но отрезок $2-4=(0-4)-(0-I)-(1-2)$, и так как $(0-4)-(0-I)=(0-4)-(3-4)=0-3=I_{II}$ и $1-2=\Delta$, то мы можем написать:

$$\frac{\Delta}{I_{II}-\Delta}=m, \quad (109)$$

$$\Delta=mI_{II}-m\Delta; \quad \Delta+m\Delta=mI_{II}, \quad (110)$$

$$\Delta(m+1)=mI_{II}; \quad \Delta=\frac{m}{m+1} \cdot I_{II}=KI_{II}. \quad (111)$$

Рассмотрим теперь систему с большими омическими сопротивлениями, для которой можно пренебречь поляризацией. Пусть два электрода K_I-A_I с большим внутренним сопротивлением соединены накоротко. К бинарной системе может быть присоединен третий электрод K_{II} , представляющий значительно более сильный катод, так как электродный потенциал его более положительный, чем катода I . Для простоты предположим, что внутреннее сопротивление между всеми парами электродов K_I-A_I , K_I-K_{II} , $K_{II}-A_I$ одинаково и равно ω .

Тогда согласно уже выведенным уравнениям для этого случая будем иметь. Сила тока в цепи K_I-A_I до присоединения второго катода будет равна:

$$I'=\frac{\varepsilon_{K_I}-\varepsilon_{A_I}}{\omega}. \quad (112)$$

Сила тока в этой же цепи после присоединения катода II будет:

$$I''_{KI}=\frac{2\varepsilon_{K_I}-(\varepsilon_{K_{II}}+\varepsilon_{A_I})}{\omega}. \quad (113)$$

Дифференц-эффект равен разности I' и I'' :

$$\Delta=I'-I''=\frac{\varepsilon_{K_I}-\varepsilon_{A_I}}{\omega}-\frac{2\varepsilon_{K_I}-(\varepsilon_{K_{II}}+\varepsilon_{A_I})}{\omega}=\frac{\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{K_I}}{\omega}. \quad (114)$$

Так как $\varepsilon_{K_{II}}>\varepsilon_{K_I}$ по условию, то $\Delta>0$, т. е. дифференц-эффект положителен, т. е. работа пары ослабляется вследствие присоединения сильного катода.

Сила тока в цепи катода II для трехэлектродной системы будет равна:

$$I''_{K_{II}}=\frac{2\varepsilon_{K_{II}}-(\varepsilon_{K_I}+\varepsilon_{A_I})}{\omega}=\frac{(\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{K_I})+(\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{A_I})}{\omega}. \quad (115)$$

Отношение дифференц-эффекта к силе тока в цепи катода II

$$\frac{\Delta}{I''_{K_{II}}}=m=\frac{(\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{K_I})\omega}{\omega[(\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{K_I})+(\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{A_I})]} \quad (116)$$

или

$$\frac{1}{m}=\frac{(\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{K_I})+(\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{A_I})}{(\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{K_I})}=1+\frac{\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{A_I}}{\varepsilon_{K_{II}}-\varepsilon_{K_I}}. \quad (117)$$

Это выражение показывает, что коэффициент пропорциональности m не является постоянным. Только когда ϵ_{A_1} и ϵ_{K_1} мало по сравнению с ϵ_{K_2} , т. е. для сильных токов I''_{K_2} , отношение m будет приближаться к постоянному значению, равному 2. Аналогичный результат получается и для случая больших внешних и малых внутренних сопротивлений. Таким образом, для неполяризующихся систем при не слишком сильных токах в цепи второго катода нет простой пропорциональности между дифференц-эффектом и током в цепи второго катода.

Л и т е р а т у р а

1. То м а ш о в. Диаграмма коррозионного процесса, Ж. общ. хим., XII, 1942.
2. Пассивность железа (обзор): Mellor, Treatise on inorganic chemistry, 13, 499, 1934.
3. К р е м а н - М ü l l e r, Elektrochemische Kräfte, Электродвижущие силы, т. II, с. 375, 1930.
4. А к и м о в. Новая теория структурной коррозии, Korrosion u. Metallschutz, 8, 197, 1932.
5. А к и м о в и То м а ш о в. Теория многоэлектродных систем, I. Потенциалы бинарных систем, Ж. физ. хим., 8, 623, 1936.
6. То м а ш о в. Теория многоэлектродных систем, II. Трехэлектродные системы. Ж. физ. хим., 10, 43, 1937; III. Многоэлектродные системы, там же, 12, 414.
7. То м а ш о в. Графический метод расчета многоэлектродных систем. Докл. АН СССР, 30, 615, 1941.

Часть вторая

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

Глава VII

ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИИ

§ 1. Классификация методов испытания [2]

Коррозионная стойкость не является абсолютной характеристикой металлического материала. Мы хорошо знаем, что любой металлический сплав может быть совершенно устойчив химически в одних условиях и сильно корродировать в других. Сложность вопроса о методике коррозионных испытаний связана прежде всего с этим обстоятельством. Разнообразие условий внешней среды требует использования различных средств для определения коррозионной стойкости в разных случаях как лабораторного исследования, так и практических испытаний. Эта мысль хорошо выражена Боргманом и Миерсом [1]: „Сопротивление коррозии не есть свойство металла самого по себе, как, например, предел прочности, но свойство, зависящее и от природы металла и от характера среды. Каждый метод коррозионного испытания должен исходить из этого фундаментального взгляда на механизм коррозии металлов“.

В наиболее общей форме практическая цель коррозионного испытания может быть выражена как определение долговечности данного металлического материала в данных условиях; результаты коррозионных испытаний должны дать возможность сделать заключение о коррозионном поведении того или иного металла или сплава в эксплуатационных условиях.

Более детально задачи коррозионных исследований и испытаний можно охарактеризовать следующим образом:

1. Раскрытие механизма разнообразных явлений коррозии металлов и установление закономерностей в сложной области взаимодействия металла и внешней среды.

2. Установление зависимости между элементами характеристики металла или сплава (компоненты структуры, способы изготовления и обработки и т. д.) и коррозионной стойкостью в данных условиях, с одной стороны, и между элементами характеристики среды и условий (состав среды, температуры, движение раствора и т. д.) и коррозионной стойкостью данного металла — с другой. Например, выяснение влияния содержания серы на коррозию обычного железа и стали в атмосферных условиях или установление связи между рН раствора и коррозионным поведением железа и т. д.

3. Всестороннее изучение коррозионных свойств материала для применения его в данной области техники. Это относится как к существующим металлическим материалам, коррозионная стойкость которых изучена еще далеко не достаточно, так и, в особенности, к новым сплавам, которые постепенно приходят на смену отживающим старым, менее выгодным с технической и экономической стороны. Например, предпринятое в последние годы в ряде советских и зарубежных лабораторий всестороннее изучение нержавеющей сталей, несомненно, поможет более широкому и правильному применению их в практике.

4. Выбор из более или менее широкой серии металлических материалов наилучшего для применения в определенных эксплуатационных условиях. Напри-

мер, подбор наилучшей стали для клапанов двигателей внутреннего сгорания, испытывающих коррозионное действие горячих выхлопных газов, или подбор наилучшего металлического материала для конденсаторных трубок, работающих в своеобразных условиях при действии морской воды, и т. д.

Следует помнить, что при решении почти любой практической задачи приходится учитывать не только коррозионную стойкость, но и ряд других свойств материала. Так, например, для материала выхлопных клапанов, кроме коррозионной стойкости, очень важными свойствами являются прочность при высоких температурах при своеобразных механических нагрузках, теплопроводность, коэффициент линейного расширения. При выборе материала для конденсаторных трубок очень важны технологические свойства его в связи с необходимостью изготовления трубок при помощи определенного технологического процесса.

5. Сравнение коррозионной активности сред данного типа по отношению к одному какому-либо металлическому материалу или к немногим типичным материалам. Сюда относятся, например, многие задачи из области почвенной коррозии. Методы испытания должны предоставить возможность сравнивать различные почвы в отношении их действия, например, на чугун и железо, т. е. типичные материалы для труб.

6. Контрольные испытания выпускаемых с завода партий продукции в отношении коррозионной стойкости. Например, контроль нержавеющей стали на отсутствие склонности к интеркристаллитной коррозии, контроль коррозионной стойкости легких сплавов, идущих на изготовление ответственных морских самолетных конструкций, и т. д.

7. Проверка методов защиты от коррозии. Сюда относятся, наряду с проверкой защитной стойкости металлических покрытий, оксидных пленок, и контроль эффективности электрохимической защиты протекторами, обработки коррозионной среды и т. д. Конечно, сюда же относится и проверка защитного действия лакокрасочных покрытий, но поскольку эта область занимает довольно самостоятельное положение и связана со специфическими особенностями красочной или лаковой пленки, мы почти не будем касаться этого вопроса в настоящей книге.

Итак, мы видим, что задачи коррозионных испытаний довольно сложны и многообразны. Очень трудно, да и нецелесообразно, создавать универсальные методы испытаний. Такие методы почти всегда оказываются слишком сложными, дорогими и все равно не дают возможности решить все разнообразные практические задачи.

Сложность задачи исследования, сложность и разнообразие коррозионной среды и условий коррозии заставляют разрабатывать систему методов исследования и испытаний, которая позволяла бы ответить на поставленные теорией и практикой вопросы.

Можно формулировать следующие требования к методу или вернее, системе методов:

1. Метод должен соответствовать поставленной цели. Наиболее простым и коротким путем метод должен дать возможность решения поставленной задачи. Если метод оказывается слишком сложным, следует дифференцировать задачу на ряд более простых и создать соответствующую систему методов.

2. Метод должен соответствовать современным представлениям о механизме коррозии, т. е. быть на современном уровне науки. Чисто формальные методы, не учитывающие требований теории, легко приводят к ошибочным заключениям. В области коррозионных методов это тем более важно, что явления коррозии сложны и число действующих факторов здесь велико.

3. Метод должен предоставлять возможность строгого контроля всех факторов. Только при этом условии можно получить воспроизводимые результаты. Отсюда — требование сравнительной простоты метода.

4. Метод должен воспроизводить тот именно вид коррозии, который практически важен для данного материала. Например, нержавеющие стали в практических условиях при эксплуатации во влажном воздухе и в нейтральных или слабокислых соляных растворах часто обнаруживают либо точечную коррозию, либо интеркристаллитное разрушение.

Если метод испытания будет построен так, что коррозия нержавеющей стали будет носить равномерный характер, то такой метод не сможет быть практически пригодным.

5. Метод должен предоставлять возможность сравнительно простой расшифровки результатов испытания, хотя бы они были и не прямые, т. е. не представляли непосредственно количества разрушенного коррозией металла с единицы площади в единицу времени. Эта возможность проявляется лишь в том случае, если метод построен на солидной научной базе, т. е. находится в соответствии с теорией коррозионных процессов.

Перейдем теперь к классификации методов коррозионных испытаний и исследований. Прежде всего разделим все методы на три большие группы:

1) лабораторные испытания, т. е. испытания образцов в лабораторных, искусственно создаваемых при помощи разнообразной аппаратуры, условиях;

2) полевые испытания, т. е. испытания образцов в естественных, эксплуатационных условиях;

3) натурные испытания, т. е. испытания машин, аппаратов и т. д. в сложных условиях их эксплуатации. При этом объекты испытания могут быть настоящими промышленными образцами или же специально изготовленными, несколько уменьшенными опытными или полупроизводственными установками.

Первые две группы мы будем подразделять по характеру внешней среды. При этом из группы лабораторных испытаний мы выделяем как самостоятельные — подгруппы электрохимических измерений и исследований и специальные методы испытания. Группу натурных испытаний мы дальше дифференцировать не будем, прежде всего потому, что разнообразие условий, в которых работают конструкции, машины, аппараты и т. д., столь велико, а сама методика натурных испытаний еще столь слабо разработана, что едва ли целесообразно на этой ступени проводить дальнейшее деление этой группы. Схема классификации методов коррозионных испытаний и исследований представлена на фиг. 219.

В каждом методе коррозионных испытаний мы должны различать две стороны. Первая, которой мы уже касались выше, — условия испытания и прежде всего характер действующей среды. Эта сторона методики тесно связана с самой техникой проведения эксперимента, так как от характера среды в большой степени зависит и экспериментальное оформление метода. Другая сторона коррозионных испытаний — это метод измерения и выражения коррозии (показатели коррозии). Иногда при одной и той же, в основном, технике проведения экспериментов можно воспользоваться несколькими различными способами выражения коррозии, например, выразить коррозию по потере в весе, по максимальной (или средней) глубине питтинга и при помощи других показателей. Это будут, конечно, разные способы выражения коррозии, но они не повлекут за собой никаких существенных изменений в аппаратуре. В иных же случаях принятый метод измерения и выражения коррозии вызовет существенные изменения и в самой аппаратуре. Так, например, измерение коррозии по количеству выделенного водорода (конечно, для процессов, идущих в основном с водородной деполяризацией) требует соответствующих приспособлений в аппаратуре для собирания и измерения выделяющегося газа.

Все методы измерения коррозии можно разделить на две большие группы — качественные и количественные.

В табл. 29 собраны различные методы выражения и измерения коррозии (показатели). Каждый способ выражения коррозии, помещенный в таблице, связан прямо или косвенно с каким-либо сопряженным звеном общего процесса коррозии и поэтому может служить мерой самого коррозионного процесса, т. е. количества металла, перешедшего в раствор. В этой же таблице помещены предложенные нами стандартные обозначения коррозии и размерности. Кроме этих способов выражения коррозии могут употребляться условные шкалы, при помощи которых коррозионная стойкость данного материала выражается или в сравнении с каким-либо уже хорошо известным материалом, или путем грубых градаций какого-либо способа выражения (обычно потери в весе). Более подробно этот вопрос будет разобран дальше.

Весьма интересен вопрос об ускорении испытаний. По самому существу дела коррозионные испытания часто очень длительны, особенно если вопрос касается сравнительно стойких химических материалов в относительно мало активных средах. Поэтому было бы желательно разработать такие методы, которые в короткое время давали бы результаты испытания на коррозию и при этом результаты, пригодные для практического использования, т. е. сравнимые с результатами, получаемыми в условиях эксплуатации за длительный период времени. Следует, конечно, сразу же отбросить такие методы ускорения испытаний, которые резко изменяют коррозионный процесс. Применение такого рода методов часто объясняется совершенно неправильным представлением, что коррозионная стойкость — это только свойство самого материала и что среда изменяет масштаб коррозионной стойкости в одинаковой степени для всех материалов.

В 1907 г. Комитет (А—5) по коррозии железа и стали Американского общества испытания материалов предложил для определения коррозионной стойкости обычного железа и стали пробу в серной кислоте. Результаты получались довольно быстро, но они, конечно, не определяли коррозионной стойкости этих материалов в обычной атмосфере и в воде. Подобного рода ошибка встречается многократно у разных авторов.

Аналогичная ошибка была допущена Милиусом, который предложил определять коррозионную стойкость легких сплавов путем погружения их в раствор HCl или $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. Процесс шел настолько быстро, что температура повышалась очень сильно. По показаниям термометра Милиус и предлагал судить о химической устойчивости легкого сплава. Помимо плохо воспроизводимых результатов, измерения, полученные этим методом, конечно, не давали никакого представления о практическом поведении легких сплавов на воздухе или в морской воде. Примеров подобного рода можно привести довольно много.

Следовательно, применение мер, ускоряющих процесс коррозионного испытания, допустимо лишь с таким расчетом, чтобы не изменить характер процесса коррозии данного материала в данной среде.

Ускорение испытания достигается вообще тем, что мы усиливаем действие фактора (или факторов), ускоряющего течение данного коррозионного процесса. Чтобы выполнить это, нужно, конечно, хорошо представлять механизм данного коррозионного процесса и знать влияние на него важнейших факторов. Ниже приведено перечисление важнейших факторов и кратко описано влияние их на скорость и распределение коррозии.

1. Концентрация водородных ионов. Увеличение концентрации водородных ионов вообще связано с увеличением площади коррозионного воздействия и скорости (или интенсивности) коррозии. Уменьшение концентрации водородных ионов обыкновенно уменьшает площадь коррозионного воздействия (делая анодные продукты менее растворимыми), но иногда может увеличивать интенсивность коррозии. Для металлов с амфотерными гидроокисями уменьшение концентрации водородных ионов ниже определенного предела обыкновенно увеличивает площадь воздействия и интенсивность коррозии.

Таблица 29

Методы выявления коррозии
(Качественные и количественные показатели коррозии)

Метод	Область применения	Положительные стороны метода	Отрицательные стороны метода	Обозначение и размерность
<i>Качественные показатели</i>				
I. Визуальное наблюдение и фотография образца	1. Все лабораторные, полевые и натурные испытания	1. Простота	—	—
II. Визуальное наблюдение за изменениями в растворе	1. Лабораторные испытания, в которых или появляется окраска раствора, или в растворе и на дне сосуда образуются хлопья и осадки продуктов коррозии	2. Возможность грубоколичественной оценки 1. Простота	1. Грубокачественный характер данных 2. Ограниченность применения	—
III. Макроисследование и стереомикроисследование	1. Лабораторные, полевые и натурные испытания в случаях, когда коррозия идет неравномерно или когда продукты коррозии остаются на образце	1. Простота 2. При стереомикроисследовании возможность качественно оценить характер распределения коррозии, глубину питтингов и характер расположения продуктов коррозии	—	—
IV. Микроисследование	1. Определение характера коррозии (интеркристаллитная) 2. Характер и глубина питтинга 3. Ход начальных стадий процесса коррозии (микроисследование в процессе коррозии)	1. Единственный прямой метод обнаружения интеркристаллитной и экстракритической коррозии	1. Трудности при изготовлении шлифов	—

Таблица 29 (продолжение)

Метод	Область применения	Положительные стороны метода	Отрицательные стороны метода	Обозначение и размерность
X. Количественный анализ протекания коррозии в процессе коррозии	1. Лабораторные испытания в случае растворимых продуктов коррозии	1. Возможность от одного образца получить всю кривую $K-t$	1. Ограниченность применения	K_a г/см ² /день г/м ² /год
	2. Испытания в натуре в некоторых случаях химических аппаратов, баков, охлаждающих систем и др.	2. Применение полярографического анализа позволяет измерить скорость в случае очень медленных процессов коррозии	2. Ошибки при наличии нерастворимых продуктов коррозии	
XI. Определение изменения механических свойств при растяжении	1. Лабораторные испытания, особенно в случаях интеркристаллитной и экстракристаллитной коррозии	1. Нет необходимости снятия продуктов коррозии 2. Данные непосредственно интересуют инженеров 3. Автоматически результаты относятся к наиболее слабому сечению 4. Возможность измерить интеркристаллитную и избирательную коррозию наравне с равномерной	1. Меньшая чувствительность по сравнению с весовыми методами 2. Трудность выделения интеркристаллитной коррозии из общего показателя	K_s %/год K_t %/год
XII. Определение изменения числа загибов или угла загиба	1. Лабораторные испытания в случаях интеркристаллитной коррозии	1. Нет необходимости снятия продуктов коррозии 2. На результат влияет только интеркристаллитная коррозия и сильный пitting	1. Ограниченность применения 2. Результат дает только косвенное представление о размерах коррозии 3. Невысокая чувствительность	K_b %/год

XIII. Определение количества выделяющегося водорода (или определение повышения давления газа)	1. Лабораторные испытания в случае процессов с деполяризацией за счет выделения водорода	1. Кривая $K-t$ может быть получена от одного образца 2. Большая чувствительность (в 10—20 раз больше, чем при весовом методе) 3. Простота метода	1. Ограниченность применения 2. Трудности перемешивания раствора 3. Ошибки, если наряду с выделением водорода идет и кислородная деполяризация 4. Распределение коррозии на образце не отражается в результатах	K_{H_2} см ³ /см ² /день
XIV. Определение количества поглощенного кислорода	1. Лабораторные испытания в случае процессов с преобладанием кислородной деполяризации	1—4 см. предыдущий метод (XIII) 5. Можно разделить коррозию за счет кислородной деполяризации и за счет выделения водорода (при некотором усложнении аппаратуры)	1. Трудность перемешивания раствора 2. Распределение коррозии не учитывается 3. При наличии нескольких степеней окисления или возможности появления химических сложных продуктов коррозии расчет прокорродированного металла затрудняется	K_{O_2} см ³ /см ² /день
XV. Определение изменения электрического сопротивления образца	1. Лабораторные испытания 2. Полевые испытания (только для материалов с развитой поверхностью, т. е. для достаточно тонких листов и проволоки)	1. Кривая $K-t$ получается от одного образца 2. Нет необходимости снимать продукты коррозии 3. Интеркристаллитная коррозия отражается на результатах	1. Ограниченность применения 2. Ошибки при перенесении результатов, полученных на образцах малого сечения, на массивные	$K_e\%$ /год

Таблица 29 (продолжение)

Метод	Область применения	Положительные стороны метода	Отрицательные стороны метода	Обозначение и размерность
XVI. Определение теплового эффекта	1. Лабораторные испытания в случае энергичных коррозионных процессов	1. Кривая $K-t$ может быть получена от одного образца 2. Нет необходимости снимать продукты коррозии	1. Экспериментальные трудности 2. Тепловая изоляция повышает температуру и изменяет условия коррозии в течение времени	K , кал/см ² /день
XVII. Определение изменения отражательной способности	1. Лабораторные испытания 2. Полевые испытания (для определения лишь самых начальных стадий процесса коррозии в атмосфере на полированных образцах)	1. Возможность получить кривую $K-t$ для начальных стадий процесса коррозии от одного образца	1. Ограниченность применения	K_R , %/год

Примечания: 1. Степень неравномерности коррозии обозначается $n = \frac{F_k}{F_0} \cdot 100$, где F_k — площадь, занятая коррозией, F_0 — общая площадь коррозии.

2. Указания на действующую среду даются верхним индексом, например $K_{\text{газ}}$, $K_{\text{атм}}$.

3. Размерность дана в виде примера, т. е. вместо г могут быть мг, вместо см⁴ — дм⁴, вместо дней — минуты и т. д.

4. % в размерностях обозначает изменение в процентах от начального (до коррозии) значения данного показателя, например для удлинения:

$\frac{\delta_0 - \delta_1}{\delta_0} \cdot 100$, где δ_0 — удлинение до коррозии, δ_1 — удлинение после коррозии.

2. Концентрация окислителей и кислорода. Увеличение концентрации окислителей и кислорода в растворе вообще увеличивает скорость коррозии (если только последняя имеет место), но в то же время уменьшает площадь коррозионного воздействия (или вероятность коррозии). При увеличении концентрации некоторых окислителей и кислорода в растворе может наступить более или менее полная пассивность металлов (в особенности таких, как железо и железные сплавы, алюминий и алюминиевые сплавы). Таким образом, кислород и окислители являются одновременно ингибиторами (замедлителями) и стимуляторами (ускорителями) коррозии для некоторых металлов.

3. Природа электролита. Изменение в составе коррозионного раствора часто оказывает сильное действие и на интенсивность коррозии и на площадь коррозии. Вообще изменение в составе электролита, вызывающее меньшую растворимость анодных продуктов, уменьшает площадь воздействия. Большое влияние оказывает введение в раствор ионов с большой проникающей способностью через пленки (особенно хлор-иона), а также ионов-комплексобразователей.

4. Концентрация электролита. Часто увеличение концентрации электролита увеличивает интенсивность коррозии до некоторого предела, после которого интенсивность падает. Если изменение концентрации изменяет растворимость анодных продуктов, площадь воздействия также меняется. Изменение концентрации электролита часто связано с изменением растворимости кислорода и проводимости с соответствующим влиянием на ход и распределение коррозии.

5. Проводимость. Изменение проводимости электролита обычно связано с изменением концентрации, состава или температуры раствора с соответствующим влиянием на коррозионный процесс. Само по себе увеличение проводимости обычно должно способствовать и увеличению интенсивности коррозии и, возможно, увеличению площади коррозионного воздействия.

6. Движение жидкости. Увеличение скорости движения коррозионной жидкой среды до некоторого предела обыкновенно увеличивает интенсивность коррозии, но уменьшает площадь коррозионного воздействия. В случае газовой коррозии скорость движения газа (при не слишком малых и не слишком больших ее значениях) мало влияет на интенсивность коррозии.

7. Температура. Повышение температуры вообще увеличивает интенсивность коррозии и площадь воздействия. Повышение температуры понижает растворимость кислорода и повышает проводимость с соответствующим влиянием на скорость и распределение коррозии. Если повышение температуры связано с изменением структуры и защитных свойств образующихся пленок продуктов коррозии, то могут наблюдаться самые различные эффекты повышения температуры вплоть до полного прекращения коррозии.

8. Влажность. В случае коррозии во влажной пленке (атмосферная коррозия) увеличение относительной влажности среды вообще увеличивает и интенсивность коррозии и площадь воздействия.

9. Величина частиц. Если металл находится в контакте с твердыми частицами (например, почвенная коррозия), увеличение величины частиц до некоторого максимального значения вообще увеличивает интенсивность коррозии. Дальнейшее увеличение размера частиц мало влияет на интенсивность коррозии. При увеличении числа частиц можно ожидать уменьшения площади воздействия.

Из этой сводки следует прежде всего, что, усиливая действие того или иного ускоряющего фактора (например, содержание кислорода в растворе в случае коррозии железных сплавов), мы можем, перейдя определенную границу, получить резкое уменьшение коррозии и, следовательно, результат, противоположный желаемому. Аналогично, при повышении температуры мы

также можем встретить зависимость $K-t$ в виде кривой с максимумом (например, при коррозии цинка в воде, меди в NH_4OH).

Другой важный вывод заключается в том, что усиление некоторых факторов сопровождается и заметным изменением в распределении коррозии. Это тоже говорит против слишком сильного ускорения коррозии. Опыт применения даже наиболее правильно разработанных методов ускоренных испытаний говорит скорее о необходимости осторожного к ним отношения, чем о возможности широкого их применения. Особенно это относится к испытаниям при сравнении разных классов материалов. Например, сравнение защитных свойств кадмия и цинка во влажной камере показало преимущество кадмия, тогда как очень основательные практические испытания доказали, наоборот, преимущества цинка. С другой стороны, результаты многочисленных сравнительных испытаний легких алюминиевых сплавов во влажной камере в общем достаточно близко сходятся с результатами длительных испытаний в атмосфере. Есть, однако, специальные ускоренные испытания, которые дают довольно надежные результаты в короткое время. К ним относится, например, проба Штрауса для определения склонности нержавеющей стали к интеркристаллитной коррозии (гл. VIII).

Практическая цель испытания отражается не только на выборе метода испытания, но и на выборе способа выражения коррозии. Так, для сильно напряженных элементов конструкции весьма интересно показать изменение механических свойств, так как это дает непосредственные расчетные данные для практики. Максимальная глубина питтинга будет, вероятно, наиболее целесообразной мерой при испытании материалов для больших баков, цистерн и т. д. Однако иногда косвенные данные могут дать больше, чем прямые, если последние не вскрывают важных особенностей коррозионного процесса (например, интеркристаллитной коррозии наряду с общей). Часто приходится прибегать и к комбинации нескольких показателей коррозии.

Литература по методам коррозионных испытаний и исследований

Журнальная литература по методам испытаний и исследований весьма обширна. Часто, особенно в отношении исследовательских работ, разработка методики является лишь одной из частей работы. В литературе к отдельным главам будут приведены только самые существенные работы, большей частью специально методического характера. Ниже перечислены общие сводки по литературе.

1. Эванс. Коррозия, пассивность и защита металлов. Металлургизд., 1941, гл. XV.
2. Сборник работ по методике коррозионных испытаний, Symposium on Corrosion Testing Procedures, Amer. Soc. Testing Materials, 1937.

Этот сборник представляет труды съезда общества в Чикаго, посвященного специально коррозионной методике. В дальнейшем ссылки на эту книгу будут помещаться „Symposium“.

3. Спеллер. Коррозия железа. ОНТИ, 1936, гл. VI.
4. Шикор, (Schikor). Определение коррозионной стойкости металлов. Berlin, 1938. Небольшая книжка, содержащая крайне мало конкретных данных.
5. Акимов. Методы исследования коррозии металлов. Информ. сб. ВИАМ, № 3, 1934.

§ 2. Качественные методы оценки и выражения коррозии

Рассмотрим теперь более подробно качественные методы оценки и выражения коррозии в том порядке, как они расположены в нашей сводной табл. 29.

Наблюдение внешнего вида. Определение коррозии по изменению внешнего вида образца (или какого-либо другого объекта исследования) является самым простым и вместе с тем самым грубым методом. Однако при правильно поставленных наблюдениях и этот метод может доставить ценные качественные и грубо количественные данные. Даже при самых тонких количественных определениях необходимо проводить наблюдения внешнего вида образца и тщательно их регистрировать. Метод наблюдения состояния поверх-

ности в особенности применим в тех случаях, где продукты коррозии частью или целиком остаются на образце в виде малорастворимых осадков или же собираются на дне сосуда, в котором ведется испытание. Это — широко распространенные случаи коррозии с кислородной деполяризацией в атмосфере и в растворах, как например ржавление железа во влажном воздухе, коррозия алюминиевых сплавов в морской воде и т. д. Наоборот, весьма сильная коррозия в кислотах, при которой продукты коррозии остаются в растворе, дает относительно мало материала для непосредственного наблюдения за состоянием поверхности образца.

При любых испытаниях необходимо тщательно регистрировать состояние образца до опыта. Всевозможные изъяны поверхности, например царапины, равинины, плены, включения и т. п., тоже должны быть отмечены в протоколе опыта. Наблюдения производятся через промежутки времени, продолжительность которых зависит от скорости процесса коррозии. Они должны быть выбраны с таким расчетом, чтобы: а) зарегистрировать начало появления видимых продуктов коррозии, б) изменения между двумя наблюдениями были достаточно резкими. Если образец для наблюдения приходится извлекать из жидкости (испытания в естественных условиях, например, в море), то промежутки необходимо выбирать длиннее, так как каждое такое наблюдение будет сопряжено с нарушением естественного хода процесса коррозии. Лучше сначала производить более частые наблюдения, а затем удлинять промежутки между ними. При нашей работе с дуралюмином в естественных условиях (море) мы остановились на 6 час. (первые сутки), затем через сутки — в течение нескольких дней и, наконец, 3—5 и более суток. При лабораторных опытах по изучению влияния контакта разных металлов на коррозию дуралюмина в случае пары медь—дуралюмин, в 3%-ном растворе NaCl видимая коррозия начинается почти моментально, и в течение первых суток мы производили регистрацию состояния пары 8—10 раз, затем через сутки — в течение 5 дней и, наконец, через 3—5 суток. Большею частью, однако, промежутки времени между очередной регистрацией значительно длиннее; особенно это относится к полевым испытаниям. Если наблюдение за состоянием образца является лишь вспомогательным при каком-либо количественном методе измерения коррозии, то часто удовлетворяются только фиксацией окончательного состояния образца.

Если количественный метод позволяет получить кривую коррозия—время от одного образца и если на этой кривой отмечаются особые точки, т. е., например, переход к значительно меньшим скоростям, или, наоборот, окончание индукционного периода и резкое повышение кривой, то следует в эти именно моменты особенно тщательно следить за изменениями поверхности образца.

Результатом наблюдения должны явиться:

1. Регистрация изменений внешнего вида поверхности металла, например: потемнение, покрытие пятнами (такого-то цвета, оттенка), остался блестящим, стал матовым и т. д.

2. Регистрация появления продуктов коррозии, их характер и распределение. Прежде всего отмечается цвет продуктов коррозии, например: белый, коричневый, затем характер, например: хлопья, налет, пленка и т. д.; кроме того, если возможно, отмечают плотность и прочность приставания продуктов к поверхности металла: легко отделяется, не отделяется от металла при легком нажиме и т. п.

Весьма важно отметить распределение продуктов коррозии: равномерное или неравномерное по поверхности образца. В последнем случае необходимо также отметить форму, направление и локализацию пораженных мест (например, пятна неправильной формы диаметром 2—10 мм, особенно в верхней части образца, или — вытянутые пятна по направлению проката, или — хлопья

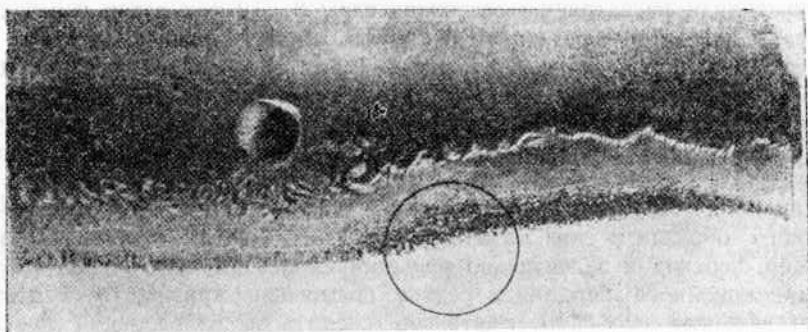
у торцов образца и у царапин и т. д.). Специально следует отметить состояние ватер-линии. Иногда вследствие выползания продуктов коррозии (алюминиевые сплавы) последние наблюдаются и значительно выше ватер-линии. Распределение продуктов коррозии на образце большей частью совпадает с участками, пораженными коррозией, — особенно в начальный момент коррозии. Поэтому распределение продуктов коррозии на образце вообще соответствует и распределению самой коррозии (фиг. 220). Если во время



Фиг. 220. Коррозия конденсаторной трубки в морской воде (Зигель). Светлые — продукты коррозии

коррозии выделяются газы, что можно заметить по вспениванию продуктов коррозии, то следует это также отметить.

Очень важно, чтобы протоколы наблюдений велись самым тщательным образом и по разработанной системе фиксировались все изменения внешнего вида образцов. Тогда, просматривая последовательные записи, можно получить



Фиг. 221. А—Коррозия лопатки паровой турбины из 50% никелевой стали. Увеличение около 2 (Зигель)

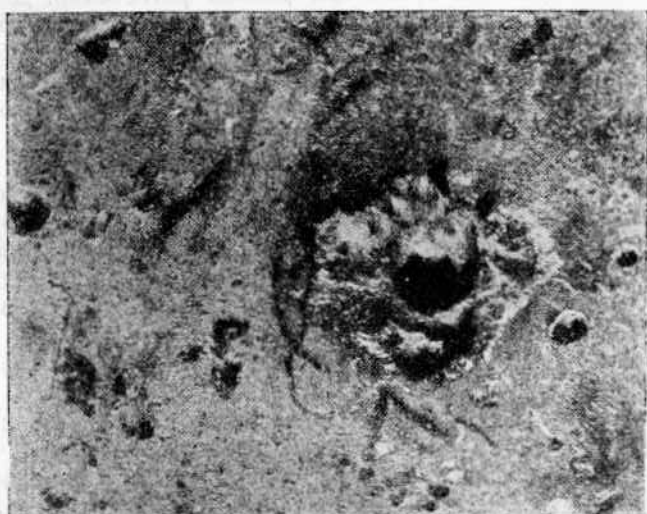
очень ценные данные о характере протекания процесса. Если процесс более или менее известен, то рекомендуется составить табличку грубой количественной оценки (например, по четырехбалльной системе). Так, нами применялась при изучении коррозии легких алюминиевых сплавов следующая таблица: 1 — совершенно нет видимых продуктов коррозии, 2 — слабая коррозия (начало коррозии), 3 — развитая коррозия, 4 — очень сильная коррозия. Несомненно, весьма ценно также фотографирование образцов. В большинстве случаев можно удовлетвориться фотографиями начальной и конечной стадии процесса. Если опыты ведутся в сосудах с плоскими стенками, то фотографирование можно производить, не вынимая образцов из жидкости. При испытаниях в естественных условиях лучше фотографировать образцы, которые уже дальше не будут испытываться, так как значительный перерыв, необ-

ходимый для фотографии, сопровождаемый также высыханием продуктов коррозии на воздухе, естественно, может сильно изменить условия дальнейшей коррозии. Масштаб фотографий необходимо выбирать такой, чтобы по возможности стали ясными как характер распределения продуктов коррозии на образце, так и наиболее важные детали и характер поверхности после коррозии. При опытах с большими образцами или деталями приходится иногда фотографировать с двумя разными масштабами, чтобы удовлетворить обоим условиям (фиг. 221 Б). Если нет возможности фотографировать образцы, то полезно все же делать эскизы или зарисовки образца в разные стадии коррозии.

После окончания испытания образцы должны быть внимательно изучены как до снятия продуктов коррозии, так и после их удаления (чистка щетками и промывка водой и спиртом). Пораженные места и характер поражений выступают яснее после снятия продуктов коррозии (фиг. 222). Как известно, при оценке коррозионной стойкости материала большую роль играет неравномерность распределения коррозии, поэтому следует постараться грубо количественно выразить степень неравномерности (в процентах площади, занятой коррозией).



Фиг. 221. Б — То же, что А. Увеличение около 10 (Зигель).



Фиг. 222. Сквозной пitting на железном листе толщиной 5 мм, обнаруженный после удаления продуктов коррозии (Зигель)

Если ведется широкое исследование в какой-нибудь определенной области коррозии (например, почвенная коррозия, коррозия в морской воде) на сравнительно однородной группе материалов, то большую экономию приносит составление комплекта фотографий наиболее часто встречающихся состояний поверхности после коррозионного испытания (как с продуктами коррозии, так и после их удаления). Фотографии располагаются в виде таблицы и обозначаются определенным индексом. Тогда в протоколах испытаний делаются только ссылки на эти индексы. Важно пользоваться при ведении протоколов и при окончательном описании результатов испытания вполне определенными стандартными терминами, характеризующими коррозионные поражения, во избежание путаницы и непонимания.

Визуальное наблюдение внешнего вида образцов применимо во всех случаях коррозионных испытаний и исследований и является ценным вспомогательным средством оценки и выражения коррозии.

Визуальное наблюдение за изменениями в растворе. Этот способ качественной оценки применим, естественно, только в лабораторных условиях, т. е. при ограниченном количестве электролита. Если металл переходит в раствор целиком или частью в виде цветного иона, то изменение окраски раствора может служить грубой качественной мерой коррозии. Так, например, в случае коррозии меди в различных электролитах посинение раствора указывает на переход меди в раствор в виде Cu^{++} -иона. Если в результате коррозии образуются нерастворимые продукты коррозии, которые плохо удерживаются на поверхности образца и в большей своей части оседают на дно сосуда в виде хлопьевидного осадка, тогда количество осадка служит грубой мерой коррозионного процесса. При испытании железа, меди, алюминиевых сплавов в спокойном нейтральном электролите (например, в морской воде) «горка» осевших продуктов коррозии грубо характеризует степень коррозии.

Макроскопическое исследование. Макроскопирование, т. е. исследование поверхности корродирующего металла при небольших увеличениях (2—20 раз), представляет следующую ступень в системе методов качественного изучения коррозии. Подобного рода исследования производятся с помощью сильной лупы или лучше при помощи фотосъемки. Для последней цели служат специальные приборы, например, столик для макросъемки металлографического микроскопа Рейхерта или макроустановка Цейса. Образец, корродировавший некоторое время в данной среде, осторожно вынимается из раствора так, чтобы по возможности не затронуть продуктов коррозии, устанавливается на столик и затем производится съемка, как и при обычном макроскопировании. Увеличение выбирается в зависимости от того, какие детали поверхности желают снять. Рекомендуется сначала просмотреть образец при 2—3 увеличениях (например, 4, 10, 20) и снимать, смотря по результатам просмотра. Весьма часто макросъемку приходится производить и не при специально поставленных опытах, а при выяснении практических вопросов, например, при определении причин, вызвавших разрушение того или иного материала или детали в условиях эксплуатации.

При макроскопическом исследовании следует обращать внимание, помимо указанного в предыдущем разделе, также и на следующее.

А. Строение отдельного прокорродировавшего места металла, например, коррозионного пятна. Во многих случаях полезно на небольшой части металлической поверхности удалить продукты коррозии (при помощи щетки или тряпочки, смоченной водой, спиртом или бензолом) и исследовать отдельно как строение продуктов коррозии, так и металл под ними.

Б. Можно попытаться более точно, чем при непосредственном осмотре, выяснить, в каких именно местах поверхности локализуется коррозия (например, около больших включений, по царапинам и т. д.).

В. Выяснение грубой структуры защитных пленок на металле (например, грубая прерывистость, трещины пленки).

Г. Более детальное выяснение характера разрушений на местах, с которых удалены продукты коррозии. Здесь необходимо обращать внимание на появление трещин, глубоких изъятий металла, на выкрашивание металла и т. п. Макроскопирование дает также возможность гораздо точнее определять начинающуюся коррозию. Это в особенности относится к практическим случаям при обследовании работающих деталей или конструкций.

В некоторых случаях требуется точное определение прокорродировавшего места на образце. В случае листового материала перед съемкой по краям образца мы или наносили масштаб тушью, или приклеивали бумажные милли-

метровые масштабы. Тогда на макрофотографиях всегда можно указать, какое место образца было снято, и если есть фотография или эскиз образца, отметить на ней снятые места. Это же удобно и при последующем микроисследовании образца, так как вырезаемые для изготовления шлифов места тоже можно нанести на фотографию или эскиз всего образца.

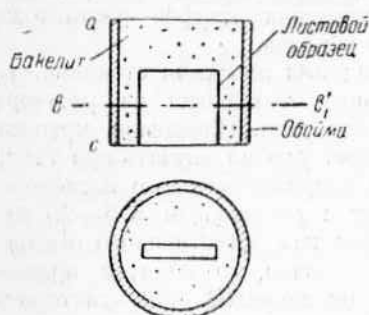
Если вести процесс коррозии в сосуде с гладкими плоскими стенками, то макроскопирование можно производить, не извлекая образца из раствора и совершенно не нарушая нормального хода коррозии. Поведение крупных включений, поверхностных пороков металла, царапин удобно изучать при такой методике исследования. В полевых условиях для макроскопического исследования особенно пригодны карманные „микроскопы“ с увеличением в 5—25 раз с достаточно большим фокусным расстоянием. Так как естественного освещения при подобных работах обыкновенно недостаточно, то следует присоединить сюда сильный электрический фонарь от походной аккумуляторной батарейки. При лабораторных работах и особенно при полевых и натурных испытаниях интересно знать глубину и характер разрушения. Для этого осторожно снимают продукты коррозии и просматривают пораженные места. При некотором навыке макроскопическое наблюдение почти безошибочно позволяет отметить те или иные поверхностные дефекты к коррозионным или же к каким-либо технологическим или эксплуатационным дефектам механического характера.

Макроисследование, так же как и визуальное наблюдение, может быть применено почти во всех случаях коррозионных испытаний. Еще более полные и интересные данные получаются при изучении прокорродировавших образцов с помощью бинокулярного микроскопа (стереомикроскопа) при увеличении порядка 5—15 раз. В этом случае пространственная картина позволяет отметить толщину продуктов коррозии, глубину питтинга и другие детали, недоступные при обычном макроскопировании.

Современные бинокулярные микроскопы имеют камеру для стереосъемки. Таким образом, можно получить стереоснимки с интересных прокорродировавших мест для рассматривания в стереоскопе. Бинокулярный микроскоп представляет также ценный инструмент и при изучении (с небольшим увеличением) самого процесса коррозии.

Микроскопическое исследование. Микроскопическое исследование прокорродировавших образцов производится с целью изучения глубоких внутренних изменений металла при коррозии, например, в случаях интеркристаллитной и экстрагиной коррозии, а также подробного изучения характера разрушения поверхности металла. В обоих случаях необходимо изготавливать шлифы так, чтобы по возможности сохранить прокорродировавшую поверхность образца. Лучшим способом является заливка образца, подлежащего исследованию, легкоплавким сплавом, шеллаком или бакелитом. На фиг. 223 представлена схема изготовления шлифа для микроисследования. Часть $a-b$ или $c-b$ служит для получения шлифа (плоскость $b-b'$) после разрезки. Часть образца (вместе с облойкой — железной или алюминиевой трубкой) спиливается или напильником, или на шлифовальном круге (следить, чтобы не было нагрева). Дальше производится шлифовка на бумаге и полировка, как и при обычных металлографических работах. Если желают исследовать определенное место образца, то заранее рассчитывают, чтобы после распиливания шлифа плоскость шлифа проходила, примерно, через требуемое место образца; обработкой на шлифовальной бумаге можно „довести“ шлиф более точно. При подобных способах заливки есть гарантия, что края шлифа не будут „завалены“ при шлифовке и все изменения поверхности (профиль) будут видны под микроскопом. В большинстве случаев продукты коррозии у поверхности образца все же выкрашиваются при шлифовке. Заливка легкоплавким сплавом (например, сплавом Вуда) очень

проста и удобна, но травление шлифов затрудняется, так как металл шлифа и заливки образует электрохимическую пару. Заливка шеллаком



Фиг. 223. Схема заливки образца в бакелит и распилки для изготовления шлифа



Фиг. 224. Образование питтингов на поверхности алюминиевого сплава через 9 месяцев коррозии в воде. $\times 100$

дает хорошие результаты, но при этой травители. Очень хорошие результаты

заливке недопустимы спиртовые получают при заливке бакелитом. Особенно интересно для коррозионных работ применение прозрачного бакелита (плексигласа).



Фиг. 225. Образование коррозионной полости под поверхностью листа из алюминиевого сплава. $\times 100$

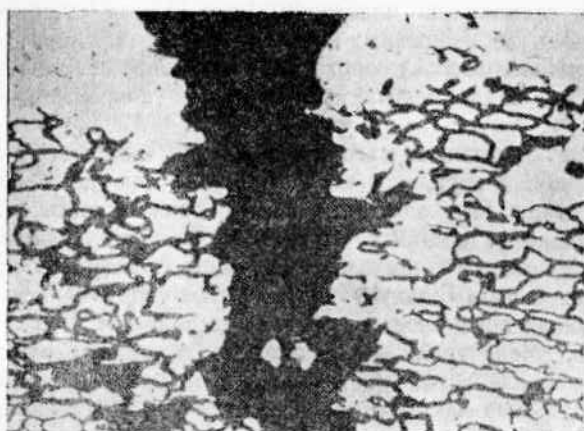
Исследуют сначала нетравленный шлиф. На границе металл — продукты коррозии или металл — заливка обнаруживаются изменения поверхности в разрезе (фиг. 224—227). Можно смерить окулярмикрометром или промером на матовом стекле глубину разрушения металла, диаметр разрушенных участков, глубину слоя

интеркристаллитной коррозии и т. д. Передвигая столик микроскопа, переходят к исследованию самого металла, причем главное внимание обращается на межкристаллитную сетку. В большинстве случаев на нетравленном образце здорового металла нет никакой возможности обнаружить границы кристаллитов. При интеркристаллитной коррозии границы явственно обнаруживаются, особенно у краев шлифа (поверхности образца), откуда распространяется коррозия. Конечно, нужно иметь для сравнения микроснимки с образца до коррозии как нетравленного, так и после протравки, чтобы точно знать, каковы поверхность и структура исходного образца. Наиболее интересные места как у границы шлифа, так и в глубине металла необходимо сфотографировать. Увеличения подбирают, смотря по деталям, какие желательно зафи-



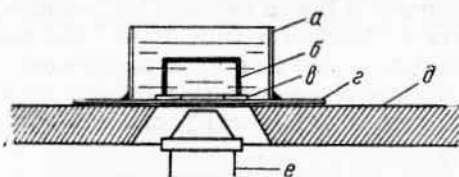
Фиг. 226. Начало интеркристаллитной коррозии на алюминиевом сплаве через 3 месяца коррозии. $\times 100$

кисировать; обычно применяются увеличения 100, 200, 500 и в отдельных случаях 1000 и более. После подробного исследования и фотографирования нетравленого шлифа последний травят. При исследовании травленого образца особое внимание обращается на связь между разрушением металла и структурой.



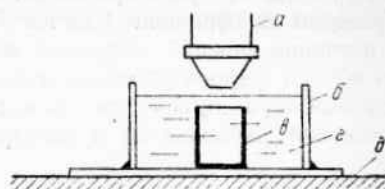
Фиг. 227. Сильная интеркристаллитная коррозия алюминиевомагниевого сплава в морской воде под напряжением. $\times 200$

Исследование процесса коррозии под микроскопом. Идея этого метода исследования коррозии чрезвычайно проста. Изготавливается обычный металлографический шлиф исследуемого металла и помещается в небольшую стеклянную ванночку шлифом вниз (для микроскопов с горизонтальным штативом). Ванночка помещается на столик микроскопа и шлиф наводится на фокус. Затем в ванночку из градуированной пипетки прили-



Фиг. 228. Установка для исследования процесса коррозии под микроскопом (Акимов)

a — стеклянная ванночка, *б* — шлиф (поверхность, за исключением шлифованной, защищена), *в* — осколки покровного стеклышка, *з* — стеклянная пластинка, *д* — столик горизонтального микроскопа, *е* — объектив



Фиг. 228а. Установка для исследования процесса коррозии под вертикальным микроскопом (Акимов)

a — объектив вертикального микроскопа, *б* — ванночка, *в* — образец (шлифованная поверхность кверху), *з* — раствор, *д* — столик микроскопа

вают заранее установленное количество реагента и следят в микроскоп за происходящими изменениями поверхности шлифа. Ванночки легко изготовить из стеклянной пластинки (например, покровное стекло) и обрезка толстостенной трубки. Торцы обрезка трубки шлифованы. Трубка приклеивается к пластинке при помощи нескольких капель канадского бальзама или соответствующей замазки. На фиг. 228 изображена подобного рода установка.

Соединяя образец и погруженный в ванночку полуэлемент с потенциометром, можно одновременно с наблюдением за изменением поверхности металла регистрировать изменение электродного потенциала. Возможны и более

сложные случаи одновременного микроисследования и электрических измерений. Понятно, что чем большее требуется увеличение, тем тоньше должно быть дно ванночки (стеклянная пластинка). В большинстве случаев необходимо увеличивать толщину слоя жидкости между стеклянной пластинкой и шлифом. Этого можно достигнуть, прикладывая в 3—4 местах по краям шлифа осколки стеклянной пластинки (покровного стеклышка). Во всех случаях необходимо, во избежание излишнего расходования реактива и возникновения вторичных пар на образце, тщательно закрывать боковые поверхности образца подходящим изолирующим покрытием — замазкой или лаком.

Ванночка, приспособленная к горизонтальному микроскопу с соответствующим расположением шлифа, особенно пригодна для медленно идущих процессов в отсутствии выделения водорода. Если процесс имеет большую скорость и выделяется водород, то вышеописанная установка непригодна, так как между шлифом и дном ванночки скоро образуется сплошная газовая пленка. В таком случае следует пользоваться вертикальным микроскопом, причем шлифованная поверхность образца располагается вверх (фиг. 228а).

При больших увеличениях приходится объектив погружать в раствор. В этом случае металлическая часть объектива на соответствующую высоту должна быть тщательно закрыта изолирующим лаком или замазкой¹.

При помощи вышеописанной методики удастся получить весьма ценные указания относительно механизма процессов коррозии [3]. Можно установить, как ведут себя те или иные включения, процесс выделения газов при коррозии, рост защитной пленки, образование продуктов коррозии. В случае изучения длительных процессов невозможно вести непрерывное наблюдение и лучше регистрировать картину коррозии через определенные промежутки времени. Необходимо заметить, что во все время опыта, конечно, снимать с микроскопа или передвигать ванночку нельзя.

Возможно, что для особенно быстро идущих процессов (коррозия в кислотках, коррозия магниевых сплавов и др.) интерес представляла бы съемка процесса коррозии под микроскопом при помощи кино.

Методы с употреблением индикатора. Этот метод, разработанный одновременно Кэшмен (Causman) и Вокер (Walker) [4], применяется для изучения явлений коррозии железа и известен в литературе под названием метода ферроксил-индикатора. Сущность его состоит в следующем: исследуемый образец, поверхность которого тщательно очищена от всякого рода загрязнений, помещается в плоский сосуд и заливается раствором состава:

Вода	1 л
Агар-агар	10 г
NaCl	10 "
$K_3Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$	1 "
Фенолфталеин	несколько капель

При развитии процесса коррозии на местах, играющих роль анодов, появляется интенсивное голубое окрашивание (образование берлинской лазури). На катодных участках появляется розовое окрашивание, так как в этих местах будет повышена концентрация OH^- -ионов. Гелеобразный характер раствора (вследствие присутствия агар-агара) не дает возможности быстро распыляться окрашенным местам. В результате получается интересная картина распределения коррозии на образце. В некоторых случаях можно употреблять раствор и без агар-агара, как это было в опытах Эванса при изучении влияния на коррозию железа распределения кислорода в растворе.

¹ При удалении защитного слоя с объектива следует помнить, что канадский бальзам, которым склеены линзы объектива, растворяется многими органическими растворителями.

При помощи ферроксил-индикатора можно с успехом исследовать качественно:

- а) влияние грубой неоднородности металла;
- б) влияние деформаций;
- в) влияние контактов с другими металлами и неметаллами.

Часто опыт ведут так, что в одном сосуде находятся два образца, из которых один контрольный (стандартная обработка). В других случаях часть образца подвергают той или иной обработке (например, деформируют), а остальная остается в состоянии стандартной обработки. В последнем случае, конечно, будет контакт между металлом в различных его состояниях. Хорошие результаты были получены при использовании индикаторов для исследования структурной коррозии под микроскопом. Для железа и железных сплавов применяется в качестве индикатора та же соль $K_3Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$. При исследовании алюминиевых сплавов можно использовать в качестве индикатора ализарин, дающий с гидратом окиси алюминия красное окрашивание, а с OH^- -ионом — сине-фиолетовое [3]. Раствор, в котором мы вели опыты, имел следующий состав:

NaCl (30%-ный раствор)	100 см ³
Агар-агар (10%-ный раствор)	100 »
Ализарин (насыщенный на холоду спиртовой раствор)	7—10 »

Про и Гольдовская (Prout et Goldowski) [5] разработали метод сложного цветного индикатора. Сущность этого метода состоит в том, что применяемый реактив представляет смесь органических индикаторов, причем каждый индикатор дает цветную окраску в определенной и сравнительно узкой зоне значений pH. Раствор, с помощью которого производится испытание, содержит также активные ионы (например, Cl^-), желатин или агар-агар и некоторое количество сложного индикатора. Раствор наносится на поверхность металла тонким слоем, и через некоторое время регистрируется распределение окраски на поверхности образца или изделия. Катодные листы дадут окраску, соответствующую более высоким значениям pH.

Сложный индикатор, применяемый авторами при исследовании коррозии алюминиевых сплавов, имел следующий состав:

Метилоранж	0.1 г
Метиленовая красная	0.4 »
Бромтимолблау	0.4 »
Нафтолфталени	0.32 »
Фенолфталени	0.5 »
Крезолфталени	1.6 »
Алкоголь	100 см ³ (растворение производилось при 70°)

В 1 л электролита растворяли 100 г очищенной желатины и добавляли от 10 до 100 см³ индикатора.

Для этого индикатора имеется следующее соотношение между цветом и pH:

pH	Окрашивание	pH	Окрашивание
3—	красное	8—	зеленое
5—	желто-оранжевое	9—	зелено-голубое
6.5—	желтое	11—	фиолетовое
		12—	красно-фиолетовое

В заключение упомянем еще об одном качественном методе, имеющем, правда, очень ограниченное применение, — это потеря металлического звука при глубокой интеркристаллитной коррозии. Этот способ применяется иногда при определении склонности нержавеющей сталей к интеркристаллитной

коррозии. Пластинки стали после кипячения в реактиве Штрауса (см. далее гл. VIII) бросают с высоты около 0.5 м на мраморную плиту. Образцы с сильной интеркристаллитной коррозией почти совсем не издадут звенящего металлического звука; получается звук, напоминающий удар о мраморную пластинку куски дерева или кожи.

§ 3. Количественные методы измерения и выражения коррозии

Время появления первого коррозионного центра (K_{ic}). В практике часто пользуются этим показателем коррозии как наиболее простым. В сущности этот показатель не дает никакого представления о скорости коррозии и относится к определению вероятности появления коррозии. Вообще этот показатель может быть использован только в случаях, когда коррозия имеет резко неравномерный характер и коррозионный центр ясно выделяется на фоне неизменившейся поверхности. Сюда относятся, например, многочисленные примеры испытания стальных изделий, покрытых защитными пленками—металлическими, лакокрасочными, фосфатными, окисными, испытание нержавеющей сталей, алюминиевых сплавов.

Строго говоря, показатель K_{ic} имеет лишь полуколичественный характер, так как время начала появления первого коррозионного центра сильно зависит от средств наблюдения, опытности наблюдателя и от того, что именно считать коррозионным центром. Следует иметь в виду статистический характер этого показателя: для разных образцов и изделий вероятность появления коррозии может быть различной, а следовательно, и время появления первого коррозионного центра может колебаться в довольно широких пределах; поэтому для получения более надежных результатов нужно испытывать большое число образцов, во всяком случае не менее двух. Однако практически этот показатель очень выгоден, так как измерение сводится только к измерению времени.

Весьма полезно установить для данного вида испытания (определенные объекты испытания, определенные условия) эталоны коррозионных центров, которые учитываются и не учитываются при проведении испытания.

В практике подобного рода испытание часто применяется таким образом. В технических условиях устанавливают, что при испытании в течение заданного времени при определенных условиях не должно быть обнаружено ни одного заметного невооруженным глазом коррозионного центра. Тогда испытание сводится не к действительному определению времени начала коррозии, а к еще более простому установлению того факта, что появление первого коррозионного центра происходит не раньше определенного заданного срока. Конечно, все это дает лишь самое грубо приближенное представление о коррозионной стойкости изделия.

Положим, что имеются две поверхности, которые мы испытываем, определяя число коррозионных центров, возникающих через определенные промежутки времени. Пусть на поверхности А появление первого коррозионного центра будет обнаружено только через 20 час., а затем число центров станет быстро увеличиваться, например с такой последовательностью:

Часы 1 2 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50

Число центров 0 0 0 0 0 1 5 22 > 100

На поверхности Б первый центр появится значительно раньше, например через 10 час., но затем нарастание числа центров будет происходить гораздо медленнее, например, так:

Часы 1 2 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50

Число центров 0 0 0 1 1 3 5 7 10 15 20 30

Очевидно, что несмотря на более раннее появление первого центра во втором случае, следует признать изделие Б более коррозионно стойким, чем А. Между тем, обычное определение времени появления первого центра дало бы обратную картину. Таким образом, определение времени появления первого центра пригодно только в том случае, если есть полная уверенность в идентичном развитии коррозионных центров для всех сравниваемых образцов после появления первого коррозионного центра.

Уже приведенный выше пример показывает, что гораздо правильное определение числа центров через определенные промежутки времени, чем времени появления первого центра. Коррозионные центры часто (особенно на фосфатированных и оксидированных образцах и изделиях) хорошо заметны только после извлечения образца из жидкости и высушивания. В ряде случаев можно применить очень чувствительный способ определения коррозионных центров. Для этого фильтровальную бумагу пропитывают реактивом Вокера и высушивают. К поверхности испытываемого образца или изделия прикладывают слегка смоченный кусок этой бумаги. Тогда через короткое время коррозионный центр проявится на бумаге в виде синей точки или пятнышка. При визуальном наблюдении как образцов в растворе, так и образцов, извлеченных из раствора, необходимо позаботиться о хорошем, сильном освещении.

Измерение толщины образца и глубины питтинга. Этот метод следует рассматривать, как довольно грубый. Точное измерение изменения толщины образца за счет коррозии затруднительно вследствие неравномерного характера коррозии; если же образец корродирует довольно равномерно, то более удобным и точным оказывается метод определения потери в весе. Однако при измерении достаточно сильной коррозии на больших образцах, неудобных для взвешивания, или на частях прокорродировавшей аппаратуры (на. пример, котельные листы) этот метод дает ценные результаты. При использовании этого метода производятся следующие измерения;

а) определение средней толщины прокорродировавшего образца или детали (листа, проволоки, вала и т. д.) путем промера в большом числе точек;

б) определение средней толщины прокорродировавших мест на образце путем ряда промеров¹;

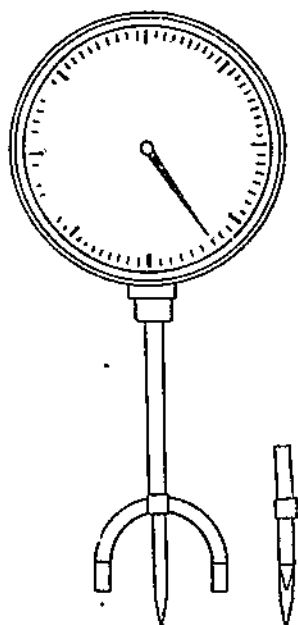
в) определение максимальной глубины питтинга.

Результаты в случаях „а“ и „б“ часто выражаются в толщине металла, разрушенного коррозией за определенное время. Эту величину можно называть прониканием (по-английски penetration). Размерность ее мм/год. Повидимому, нет смысла применять приборы для измерения толщины (штангели, микрометры и т. д.) особой чувствительности, так как само по себе это измерение довольно грубо, за исключением случаев измерения глубины питтинга под микроскопом, когда легко можно получить 0.001 мм. Обычно применяют штангели с чувствительностью до 0.1 мм и микрометры и индикаторы — до 0.01 мм. Важно иметь мерительные инструменты, позволяющие, во-первых, проводить измерения сравнительно далеко от края образца, т. е. наряду с малыми инструментами иметь и довольно большие. Во-вторых, инструменты должны обладать различного рода наконечниками: плоскими, ножевыми и острыми — коническими и иглообразными, чтобы можно было измерить глубину сравнительно нешироких питтингов. Такие приспособления, конечно, могут быть применены и к обычным измерительным приборам, разумеется, с обязательным условием специальной калибровки после переделки. На фиг. 229 изображен индикатор для измерения глубины питтинга.

В последнее время С. Е. Павлов (ВИАМ) разработал удобный прибор

¹ При определении наиболее вероятной средней глубины питтинга следует воспользоваться статистическими методами, изложенными в гл. VIII § 9.

для определения глубины питтинга на легких сплавах, пригодный как для лабораторных работ, так и для замеров на поврежденных коррозией элементах конструкции самолета. Сущность метода состоит в разделении самого проведения замера глубины питтинга и отсчета глубины. Существенной частью прибора является измерительный патрон с подвижным штифтом. При обследовании самолета или какой-либо другой конструкции берется запас таких патронов и производятся замеры. Затем на микрометре с сигнальной лампочкой уже вне самолета можно измерить глубину вдавливания острия, которая, понятно, равна глубине замеренного питтинга. В отдельном исследовании С. Е. Павлову удалось сопоставить глубину питтинга на дуралюмине с потерей механических свойств и, таким образом, по измерениям судить о степени опасности коррозионных поражений.



Фиг. 229. Индикатор для измерения глубины питтинга (Томашов)

Большой интерес в связи с этого рода работами представляют приборы, разработанные в последнее время для „одностороннего“ измерения толщины, т. е. когда зажим образца или изделия между ножками измерительного прибора невозможен. Например, если есть предположение, что корродирует обшивка газгольдера, то, конечно, желательно измерить ее толщину в разных местах. Понятно, что обычный метод измерения в этом случае совершенно исключается. Новые приборы позволяют измерить толщину обшивки, манипулируя прибором лишь с внешней стороны измеряемого объекта. По опубликованным данным эти приборы основаны на принципе измерения электрического сопротивления и на принципе теплового потока (термофлюкс). В Институте машиноведения АН СССР разработан прибор для этой цели, основанный на магнитном принципе и показавший хорошие результаты.

Потеря в весе. Определение потери в весе принадлежит к наиболее распространенным методам измерения и выражения коррозии. Этот метод является прямым, так как выражает непосредственно количество разрушенного металла. Точность метода определения потери в весе, в первую очередь, зависит от полноты удаления продуктов коррозии при условии, чтобы совершенно не был затронут сам металл. Понятно, что метод потери в весе неприменим для измерения интеркристаллитной коррозии, так как в этом случае большая часть продуктов коррозии располагается по границам зерен и удалить их оттуда никакими методами очистки образца невозможно. В случае экстрагивной коррозии тоже получаются большей частью неправильные результаты.

Обозначим P_0 — начальный вес образца, P_1 — вес образца после удаления продуктов коррозии, P_s — вес продуктов коррозии, не удаленных с образца (или заключенных в образце, как в случае интеркристаллитной коррозии), P_m — вес металла, удаленного во время очистки вместе с продуктами коррозии, F — площадь образца. Тогда истинная потеря металла за счет коррозии будет

$$K = \frac{P_0 - P_1 - P_s + P_m}{F} \text{ за время } t, \quad (118)$$

тогда как коррозия, которую мы определяем экспериментально

$$K' = \frac{P_0 - P_1}{F}. \quad (119)$$

Понятно, что чем больше $P_s + P_m$ по сравнению с $P_0 - P_1$, тем большую ошибку мы делаем. При отсутствии интеркристаллитной и экстрагивной коррозии, чем сильнее коррозия, т. е. чем больше разрушено металла за данное время испытания, тем меньше влияние несовершенства удаления продуктов коррозии. Почти всегда удаление продуктов коррозии с образца начинается с применения механических методов, т. е. щеток, настолько жестких, чтобы не поцарапать образец, деревянных шпателей и деревянных брусочков. При этом пользуются хорошими растворителями — горячей водой, чистым бензином или бензолом, ацетоном и спиртом. В случаях сильной коррозии часто можно ограничиться этими методами, так как, если небольшое количество продуктов еще и остается не удаленным на образце (особенно в углублениях питтингов), то ошибка эта относительно мала. Если, однако, продукты коррозии удаляются плохо и ошибка от их присутствия на образце велика, приходится прибегать к химическим методам удаления продуктов коррозии. Эти методы, конечно, различны для разных групп металлических материалов. Наиболее надежные методы удаления продуктов коррозии с образцов приведены в табл. 30.

Каков бы ни был химический метод удаления продуктов коррозии, необходимо всегда ставить холостой опыт, т. е. подвергать действию примененного реагента 3—5 образцов такого же материала, не испытывавших коррозии. Этот опыт, во-первых, должен указать на применимость в данном случае метода травления. Если потеря в весе свежих образцов от действия реагента мала (составляет меньше 10% от средних потерь в весе вследствие коррозии), то метод применим. Кроме того, определенную из холостого опыта потерю в весе следует вычесть из потерь в весе за счет изучаемой коррозии. Чтобы уменьшить время травления, полезна протирка поверхности образца ватой или щеткой. После травления, конечно, должна следовать тщательная промывка в горячей и холодной воде и спирте. Взвешивание можно производить только после не менее чем 5—10-часовой выдержки образцов в эксикаторе.

Обычно потеря в весе выражается в $г/дм^2$ или $г/м^2$ в день или год или час. Понятно, что при сравнении различных материалов возникают затруднения в связи с различным удельным весом металлических материалов. Чтобы учесть эти различия, можно выражать потерю в весе в толщине разрушенного металла, т. е. в мм/день или мм/год. Для перехода к этой размерности существует следующая простая формула:

$$П \text{ мм/год} = \frac{K}{\delta \cdot 1000}, \quad (120)$$

где $П$ — проникаемость, K — потеря в весе в $г/м^2$ в год, δ — удельный вес.

Это выражение, несмотря на одинаковую размерность, следует отличать от среднего или максимального изменения толщины образца (или глубины питтинга), определяемого непосредственным измерением, о чем речь была в предыдущем разделе.

В теоретических работах в последнее время начинают употреблять рациональную меру скорости коррозии, выражающую расход металла в электрохимических грамм-эквивалентах с 1 см^2 в единицу времени. Эта величина пропорциональна количеству электричества, протекшего в результате коррозионного процесса. Рациональная мера коррозии удобнее при сравнении скорости коррозии различных металлов.

Конечно, потеря в весе выражает лишь среднюю потерю в весе (или потерю толщины), без учета неравномерности коррозии. Чтобы несколько исправить это положение, рекомендуется за значениями потери толщины металла ставить в скобках индекс, приближенно указывающий степень неравномерности коррозии. Этот индекс равняется отношению всей площади образца к площади, пораженной коррозией. Индекс 5 значит, что около 20%

Таблица 30

Некоторые наиболее употребительные реагенты для снятия продуктов коррозии с металлов

Металл	Продукты коррозии	Реагенты и температура
Железо и стали	FeO ; Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeO}(\text{OH})$	1. 10%-ный виннокислый аммоний + NH_4OH ; 25—70° 2. 10%-ный лимоннокислый аммоний + NH_4OH ; 25—70° 3. 10%-ная H_2SO_4 + As_2O_3 0,1% *; 25° 4. 10%-ная H_2SO_4 + 0,5% тиомочевны (или 1% формалина); 25° 5. 5%-ный NaOH + Zn (гранулированный или стружка); 80—90° (30—40 мин.) 6. 8%-ный NaOH , катодная обработка. 7. NaCN , катодная обработка 8. 10%-ный лимоннокислый аммоний, катодная обработка 9. Многократное погружение в расплавленный NaNO_3 при 400°** 10. Расплавленная смесь 50% Na_2CO_3 + 50% KCN ** 10%-ный персульфат аммония
Оцинкованное железо		
Цинк	$\text{Zn}(\text{OH})_2$; ZnCO_3 ; ZnO ; $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$	1. 10%-ный персульфат аммония 2. Насыщенный $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$
Свинец	PbO ; PbSO_4 ; $\text{Pb}(\text{OH})_2$; $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$; SnO_2 ; SnO	Насыщенный $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ 5%-ная HCl
Олово	Cu_2O ; CuO ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	5%-ная H_2SO_4 ; 10—20°
Медь и медные сплавы		
Алюминий	Al_2O_3 ; $\text{Al}(\text{OH})_3$	1. 5%-ная HNO_3 ; 10—15° 2. 5%-ная (объемн.) HNO_3 (уд. в 1,4) + 1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 15—20°; 30 мин. — 2 часа 3. 65%-ная HNO_3 ; 10—20° 4. 20%-ная ортофосфорная кислота + 8% CrO_3 ; 20°; 15—30 мин. 20%-ная CrO_3 + 1% AgNO_3 , кипящий раствор, 1 мин.
Магний	MgO ; MgCO_3	

* Для очень сильно пристающей ржавчины кипячение в колбе Эрленмейера с обратным холодильником.

** Для удаления окалин.

образца поражено коррозией. Неравномерность коррозии приблизительно определяется большей частью из наблюдения над внешним видом образца.

Точность взвешивания, конечно, зависит от абсолютной величины потери в весе. Большей частью ошибки при удалении продуктов коррозии столь значительны, что слишком большая точность взвешивания становится бессмысленной.

Образцы с сильно развитой поверхностью (листы, проволока) несомненно представляют большие преимущества, так как здесь значительные потери в весе получаются при относительно меньшем начальном весе образца. При лабораторных испытаниях в большинстве случаев достаточно взвешивание

с точностью до 1 мг и лишь при очень малых величинах коррозии — с точностью до 0.1—0.2 мг. При полевых испытаниях с большими образцами большею частью достаточна точность до 10 мг.

Увеличение в весе. Если в результате коррозии образуются нерастворимые продукты коррозии, то можно использовать метод увеличения в весе испытуемого образца. При этом, конечно, отпадает необходимость удалять с поверхности продукты коррозии, и поэтому метод увеличения в весе особенно пригоден в тех случаях, где очень трудно удалить с поверхности образца продукты коррозии, например, если продукты коррозии представляют тонкую, прочно приставшую пленку. Это относится ко многим случаям медленной коррозии и к начальным стадиям более быстрых процессов (коррозия меди в атмосфере, коррозия химически стойких железных сплавов и др.). Этот метод может также с успехом применяться и для изучения интеркристаллитной коррозии. Сущность метода состоит в следующем: взвешенный образец, подготовленный соответствующим образом, помещают в электролит; через определенное время образец осторожно извлекают из жидкости, промывают сильной струей воды над тем же сосудом, в котором проводилось испытание, и затем помещают во взвешенной фарфоровой чашке в сушильный шкаф; температуру сушильного шкафа доводят до 130—150°; высушивание продолжается несколько часов. Осадок в стакане, представляющий продукты коррозии, отфильтровывают через достаточно тонкий фильтр, затем помещают в платиновый тигель, высушивают и взвешивают, как при обычных аналитических операциях. В результате мы имеем вес осадка и вес образца с частью приставших к нему продуктов коррозии. Разность между суммой этих двух величин и первоначальным весом образца и будет являться мерой разрушения металла.

Этот способ применялся с успехом при исследованиях коррозии алюминиевых сплавов в растворах нейтральных солей. Метод допускает также некоторое дальнейшее усложнение, например, перемешивание жидкости, пропускание через жидкость струи воздуха, повышение температуры и т. д.; необходимо только следить, чтобы трубки, мешалки и пр. в конце опыта были очищены от налета продуктов коррозии, а последние собраны и взвешены.

Ошибки при пользовании этим методом возникают в том случае, если наряду с нерастворимыми продуктами коррозии имеются и растворимые и если нерастворимые продукты недостаточно тщательно собраны. В ряде случаев удается помочь делу осаждением растворимых продуктов коррозии из электролита. Размерность увеличения в весе такая же, как и при потере в весе, т. е. г/м^2 в месяц или год. Существенным недостатком метода является косвенный характер получаемых данных. Чтобы перевести эти данные на потери металла, т. е. собственно коррозию, надо знать химический состав образующихся продуктов коррозии, что иногда затруднительно, особенно в случае сложных соединений (основные соли, разная степень гидратации и т. д.).

Количественный анализ пробы раствора. В том случае, когда ионы корродирующего металла не образуют под влиянием вторичных процессов каких-либо нерастворимых осадков и, следовательно, остаются в растворе, присутствие их в том или ином количестве можно обнаружить путем химического анализа пробы раствора. Положим, цинк корродирует в растворе HCl , и требуется определить ход процесса. Опыт ведут с большим количеством кислоты при перемешивании (чтобы состав раствора был по возможности однороден во всех своих частях и чтобы отбор пробы не влиял существенно на количество раствора). Отбирая пипеткой небольшие порции раствора в ходе процесса через определенные промежутки времени и определяя в них цинк обычными аналитическими методами, можно подсчитать количество цинка, перешедшее в раствор за данный отрезок времени. Относя полученные количества цинка к единице поверхности металлического образца и сопоставляя

их с соответствующими значениями времени, получим кривую коррозии — время, характеризующую кинетику процесса. В некоторых случаях при сравнительных опытах довольствуются суммарными значениями количества перешедшего в раствор металла за сравнительно большие промежутки времени (например, сравнение коррозии сплавов разного состава в одних и тех же условиях).

Форрест с сотрудниками получил прекрасные результаты, определяя изменение концентрации кислорода в растворе в процессе коррозии [13].

Если коррозия идет с выделением свободного водорода, то в качестве косвенного показателя процесса коррозии можно воспользоваться изменением в растворе концентрации водородных ионов. Действительно, количество выделенного водорода эквивалентно количеству перешедших в раствор ионов металла. Концентрация водородных ионов (в известных пределах) измеряется электрометрически, и, следовательно, отсчеты можно вести без отбора проб, присоединив к сосуду с электролитом соответствующую аппаратуру для измерения pH. В других случаях оказывается более удобным определять концентрацию H^+ или OH^- -ионов, отбирая из раствора небольшие пробы и применяя обычные способы объемного анализа — титрование с использованием соответствующих индикаторов [6].

Применением современных чувствительных колориметрических методов аналитической химии можно значительно упростить и ускорить методику. Так, при определении коррозии железа можно воспользоваться синим окрашиванием с $K_4[FeCN]_6 \cdot 2H_2O$ или красным окрашиванием с $KCNS$. К числу трудностей метода следует отнести требование достаточно большой чувствительности анализа. При малой чувствительности приходится уменьшать объем раствора, чтобы повысить концентрацию ионов металла в единице объема, а это ведет к тому, что сам эксперимент проходит в переменных условиях — при уменьшении pH и заметном увеличении ионов металла в растворе. Метод этот может применяться главным образом в лабораториях, хотя не исключено его применение и в производственных условиях (химическая аппаратура, охлаждающие растворы), если действующий реагент имеет ограниченный объем.

Бернс [7] (Burns) указывает на хорошие результаты применения полярографического метода анализа [8], особенно при изучении начальных стадий коррозии. При помощи этого метода можно определить 1 микрограмм в 1 см^3 с точностью до $\pm 5\%$. Можно, например, измерить количество прокорродировавшего за 10 мин. в дистиллированной воде свинца. Другое преимущество метода — возможность раздельного определения ионов одного и того же металла различной валентности при помощи одного измерения, если только потенциалы выделения их разнятся более чем на 0.2 V. Полярографический метод должен получить особенное применение при исследовании коррозии сплавов.

Изменение механических свойств при растяжении. При определении изменения механических свойств чаще всего пользуются измерениями до и после коррозии предела прочности $(\text{кг/мм}^2)^1 \sigma_B$ и остаточного удлинения δ (%) при испытании на растяжение. Результаты измерения $P_{\max}$, т. е. разрушающей нагрузки в килограммах, после коррозии обычно относят к начальной площади сечения образца до коррозии. Не будем пока касаться тех случаев, где имеет место интеркристаллитная коррозия и где, следовательно, изменяются существенно механические свойства самого материала. Пусть начальная площадь сечения образца будет F_0 (фиг. 230) и предел прочности материала σ_B ; тогда разрушающая нагрузка будет: $P_0 = \sigma_B \cdot F_0$.

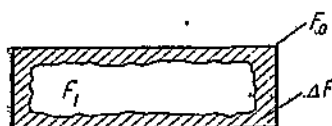
¹ Так как σ_B в этих условиях теряет окончательно всякое физическое значение, лучше было бы говорить о $P_{\max}$, отнесенном к единице площади; в этом смысле и следует понимать употребляемый символ.

По истечении определенного времени коррозии t_1 сечение образца уменьшится на некоторую величину $\Delta F = F_0 - F_1$; предел прочности σ_B , надо считать тем же самым, так как мы предполагаем, что каких-либо изменений в самом металле нет. Следовательно, разрушающая нагрузка будет: $P_1 = \sigma_B \cdot F_1 = \sigma_B (F_0 - \Delta F)$. В экспериментах мы определяем прежде всего P_0 , P_1 и начальное F_0 . Тогда $\sigma_B = \frac{P_1}{F_0}$ представляет в сущности фиктивный предел прочности, характеризующий уменьшение сечения образца после коррозии. Действительно:

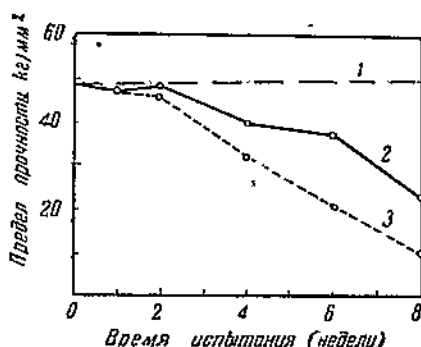
$$\sigma_{B_1} = \frac{P_1}{F_0} = \frac{\sigma_{B_0}(F_0 - \Delta F)}{F_0} = \sigma_{B_0} \left(1 - \frac{\Delta F}{F_0}\right). \quad (121)$$

Таким образом, в этом способе выражения коррозии мы имеем дело опять-таки с косвенным определением уменьшения сечения образца после коррозии, аналогичным определению потери в весе, и измерение напряжений служит лишь средством измерения площадей.

Дело, однако, повидимому, не так просто. Штейдель (Steudel) [9] показал, что и при отсутствии интеркристаллитной коррозии и



Фиг. 230. Схема для расчета σ_{B_1} — в отсутствие интеркристаллитной коррозии



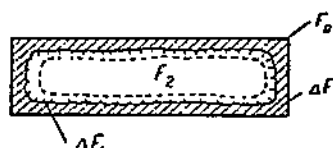
Фиг. 231. Предел прочности мягкого железного листа (толщина 1 мм) после испытания в 3% растворе NaCl переменным погружением при 30° (по опытам Штейделя)

1 — теоретическая кривая при пересчете на истинное сечение, 2 — экспериментальная кривая при пересчете на истинное сечение, 3 — экспериментальная кривая при расчете на начальное сечение

при достаточно равномерной коррозии предел прочности изменяется после коррозии. Это обнаруживается, если разрушающую нагрузку P_1 относить не к первоначальному сечению F_0 , а к точно измеренному сечению F_1 после коррозии. На фиг. 231 представлены данные этого автора, относящиеся к коррозии железа (лист толщиной 1 мм) в 3%-ном растворе NaCl при 30°. На диаграмме видно, что кривая для $\frac{P_1}{F_1}$ имеет отчетливое понижение, хотя, конечно, значительно меньшее, чем кривая для $\frac{P_1}{F_0}$. Причина этого явления до сих пор не выяснена.

Предел прочности после коррозии $\left(\frac{P_1}{F_0}\right)$ характеризует, конечно, и неравномерность коррозии, так как разрушение получается на наиболее слабом сечении образца. Это представляет большое достоинство метода.

Если, наряду с обычной коррозией (хотя бы неравномерной), развивается и коррозия, сильно изменяющая структуру металла, т. е. интеркристаллитная или экстрагивная, то картина получается значительно более сложной. Зона поражения интеркристаллитной коррозией обладает уже другим пределом прочности (σ_{B_1}), так как кристаллиты металла отделяются более или менее толстой прослойкой продуктов коррозии. При очень сильном развитии интеркристаллитной коррозии σ_{B_1} может даже практически равняться нулю.



Фиг. 232. Схема расчета σ_B при наличии интеркристаллитной коррозии

разрушающая нагрузка после коррозии P_1 .

Тогда

$$P_1 = \sigma_{B_0} \cdot F_2 + \sigma_{B_1} \cdot \Delta F_1 = \sigma_{B_0} \cdot F_2 + (\sigma_{B_0} - \Delta \sigma) \cdot \Delta F_1 = \\ = \sigma_{B_0} \cdot F_2 + \sigma_{B_0} \cdot \Delta F_1 - \Delta \sigma \cdot \Delta F_1 = \sigma_{B_0} (F_2 + \Delta F_1) - \Delta \sigma \cdot \Delta F_1,$$

но так как

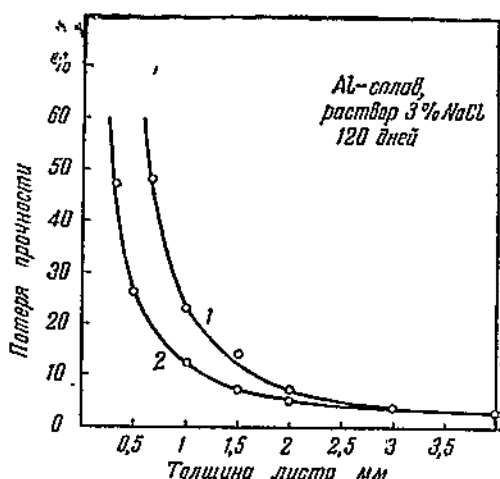
$$F_0 = F_2 + \Delta F + \Delta F_1, \\ P_1 = \sigma_{B_0} (F_0 - \Delta F) - \Delta \sigma \cdot \Delta F_1 = \sigma_{B_0} \cdot F_0 - \sigma_{B_0} \Delta F - \Delta \sigma \cdot \Delta F_1. \quad (122)$$

Понятно, что чем больше изменение предела прочности за счет интеркристаллитной коррозии ($\Delta \sigma$) и чем больше площадь, захваченная интеркристаллитной коррозией ΔF_1 , тем больше роль интеркристаллитной коррозии в общем уменьшении фиктивного предела прочности:

$$\sigma_{B_1} = \frac{P_1}{F_0} = \frac{\sigma_{B_0} \cdot F_0 - \sigma_{B_0} \Delta F - \Delta \sigma \cdot \Delta F_1}{F_0} = \sigma_{B_0} \left(1 - \frac{\Delta F}{F_0} \right) - \Delta \sigma \frac{\Delta F_1}{F_0}. \quad (123)$$

Из этой же формулы следует, что чем больше начальное сечение образца, тем меньше получится изменение начального предела прочности как за счет обычной, так и интеркристаллитной коррозии. Таким образом, при употреблении этого метода непременно надо учитывать и сечение образца. До сих пор еще не разработан вопрос о переходе от одного сечения к другому и не создана формула для пересчета. Поэтому, несмотря на всю важность метода измерения σ_B для коррозионных работ, получаемые значения надо считать в известной мере не только косвенными, но и условными. Достаточно резкие изменения σ_B получаются, главным образом, при испытаниях, проводимых на сравнительно тонких листовых материалах максимум до 2—3 мм толщины или на проволоках. При испытании круглых образцов следует применять уменьшенные пропорциональные образцы диаметром 3—5 мм. На фиг. 233 приведено изменение предела прочности за счет коррозии для разной толщины листов из алюминиевых сплавов.

Изменение предела прочности за счет коррозии особенно важно для конструктивных материалов (листовой дуралюмин, тонкостенные трубы и т. д.), так как позволяет конструктору и технологу более легко ориентироваться



Фиг. 233. Потеря прочности листового алюминия после коррозии в 3% растворе NaCl в течение 120 дней в зависимости от толщины листа (по Бреннеру)

1 — экспериментальная кривая, 2 — теоретическая кривая

в результатах коррозионных испытаний. Особенно широкое применение этот метод получил при коррозионных испытаниях авиационных металлических материалов. Однако, как указывают Крэмpton и Митчелл (Crampton and Mitchell) [10], этот же метод является основным и при испытании меди и медных сплавов по отношению к действию самых разнообразных реагентов. Изменение предела прочности, как меру коррозии, лучше давать не в абсолютной, а в относительной форме — в процентах.

Потеря прочности:

$$K_s = \frac{\sigma_{B_0} - \sigma_{B_t}}{\sigma_{B_0}} \cdot 100 \text{ за время } t \text{ в } \frac{0}{100}. \quad (124)$$

Если при этом указано значение σ_{B_0} , то, при необходимости, легко перейти и к абсолютным значениям потери прочности. Можно пользоваться и отношением σ_{B_t} к σ_{B_0} , т. е. выражать в процентах остающийся после коррозии предел прочности

$$K'_s = \frac{\sigma_{B_t}}{\sigma_{B_0}} \cdot 100. \quad (125)$$

Еще большие изменения сравнительно с пределом прочности обнаруживает после коррозии остаточное удлинение δ ($\frac{0}{100}$). Это можно видеть, например, из фиг. 234. Механизм влияния коррозии на этот показатель иной, чем в предыдущем случае. Если отсутствует интеркристаллитная коррозия, то удлинение уменьшается вообще в тем большей степени, чем глубже питтинг. Таким образом, на удлинение действует не только продолжительность коррозионного действия, но и неравномерность коррозии. Интеркристаллитная и избирательная коррозия также весьма интенсивно понижают δ . Изменение остаточного удлинения после коррозии связано с так называемым эффектом надреза. Роль надреза в данном случае играют питтинг, разрушение границ между кристаллитами и вообще неравномерность коррозии. Если коррозия разрушает поверхность очень ровно, как, например, при действии на металлы некоторых сильных реактивов (железо в H_2SO_4 или HCl), понижение удлинения невелико.

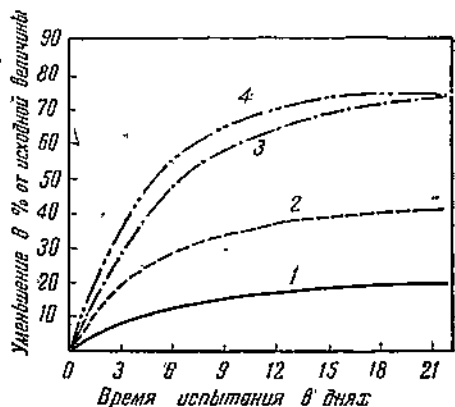
Изменение остаточного удлинения так же, как и изменение предела прочности, следует выражать в относительной форме в процентах:

$$K_l = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{\epsilon_0} \cdot 100 \text{ за время } t, \text{ в } \frac{0}{100}, \quad (126)$$

или, если учитывать остающееся после коррозии удлинение

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} \cdot 100.$$

При пользовании как методом изменения σ_B , так и δ следует учитывать точность самих испытаний и, понятно, принимать во внимание только изменения, лежащие в пределах точности самого испытания.



Фиг. 234. Изменение механических свойств листа 0,5 мм из Al-сплава при испытании во влажной камере (по Шмидту)

1 — предел прочности, 2 — глубина продавливания по Бринкелю, 3 — удлинение, 4 — угол загиба

В среднем точность определения предела прочности можно оценить в $\pm 1-3\%$, точность определения остаточного удлинения $\pm 5-10\%$.

Изменение числа загибов или угла загиба. Число загибов или угол загиба (для менее вязких материалов) также отражает пластичность материала, хотя эта характеристика существенно отличается от остаточного удлинения, приближаясь больше к сжатию площади поперечного сечения при разрыве. Описание этого испытания можно найти в руководствах по механическим испытаниям. Уменьшение числа загибов или угла загиба при коррозии связано или с эффектом надреза за счет питтингов или интеркристаллитной коррозии. Наиболее часто характеристика эта употребляется именно для определения степени интеркристаллитной коррозии, например, как показатель при проведении пробы Штрауса на склонность стали к интеркристаллитной коррозии (см. далее гл. VIII). Иногда пользуются этой характеристикой и при испытании на коррозию легких сплавов. Если при травлении железа и стали поверхностный слой металла поглощает водород, это тоже отражается на некотором понижении числа загибов. Изменение числа загибов или угла загиба также следует давать в процентах от первоначального значения:

$$K_b = \frac{n_0 - n_1}{n_0} \cdot 100 \text{ за время } t \text{ в } \frac{\text{г}}{\text{см}^2} \quad (127)$$

Количество выделенного водорода. Количество ионов металла, перешедших в раствор, эквивалентно количеству выделенного из раствора водорода, и поэтому измерение количества перешедшего в раствор металла можно заменить измерением количества выделенного водорода.

Если деполяризация катодных участков происходит путем выделения водорода в виде газа и роль деполяризации за счет кислорода, присутствующего в растворе, незначительна, то количество выделенного в процессе коррозии водорода может служить хорошим показателем коррозии.

Преимущества этого метода следующие:

1. Можно получить кривую коррозии—время от одного образца, не извлекая его из раствора и не нарушая нормального хода процесса.

2. Большие возможности в смысле чувствительности метода. Нормальные аналитические весы дают чувствительность 0.0001—0.0002 г. На нормальной газовой бюретке вполне возможен отсчет 1 мм. Объем водорода, соответствующий такому отсчету (при сечении бюретки 1 см²), весит 0.00001 г. Следовательно, чувствительность объемного метода, по крайней мере, в 10—20 раз больше, чем весового. При измерении давления, при выделении водорода можно еще во много раз повысить чувствительность метода.

3. Метод не связан с удалением продуктов коррозии с образца и, таким образом, совершенно не ограничен характером коррозионного разрушения.

4. Простота и надежность измерительной аппаратуры.

Конечно, метод измерения количества выделяемого водорода может быть применен только для процессов, идущих с выделением свободного водорода, т. е. имеющих сравнительно большую скорость (коррозия в кислотах, коррозия алюминия в кислотах и щелочах, коррозия магния в растворах солей и т. д.).

Ошибки при использовании этого метода получаются в том случае, если процесс идет в значительной мере и за счет кислородной (или вообще окислительной) деполяризации; тогда расход металла уже не соответствует объему выделенного водорода, а будет больше, т. е. мы при этом получим заниженные значения коррозии. В случае сравнительно медленных процессов неточности могут также возникнуть и вследствие прилипания пузырьков к образцу или к стенкам собирательной воронки (см. далее).

Величина коррозии выражается в см³/см² в час или день. Можно легко

пересчитать эту величину на весовое количества прокорродировавшего металла по формуле:

$$K_{\text{вес.}} = \frac{K_{\text{объемн.}}, A}{22400 \cdot n}, \quad (128)$$

где A — атомный вес металла и n — валентность иона металла, переходящего в раствор.

Если металл имеет только одну валентность, то значение $K_{\text{вес.}}$ получается вполне определенным. Если же металл может переходить в раствор с различной валентностью, то пересчет на потери в весе иногда бывает затруднителен без специального изучения данного случая.

Количество поглощенного кислорода. Расход кислорода в процессе коррозии складывается из двух частей: а) кислород, идущий на деполяризацию на катодных участках поверхности металла; б) кислород, расходуемый на вторичные реакции, например, при образовании сложных гидратированных окислов. При постоянстве состава продуктов коррозии общее количество израсходованного в процессе коррозии кислорода может служить мерой коррозии.

Этот метод выражения коррозии применим, конечно, в тех случаях, где коррозия идет преимущественно за счет кислородной деполяризации. Однако современная аппаратура позволяет одновременно с определением количества поглощенного кислорода определять также и количество выделенного свободного водорода и, таким образом, производить соответствующую поправку (см. далее).

Так же, как и метод определения количества водорода, разбираемый метод выражения коррозии обладает следующими достоинствами:

- 1) возможность получения кривой коррозии — время от одного образца без нарушения хода коррозии;
- 2) метод не связан с необходимостью удаления продуктов коррозии с образца;
- 3) простота и надежность измерительной аппаратуры;
- 4) большая чувствительность метода: применяя относительно тонкую барометрическую трубку в аппарате, можно достигать чувствительности, эквивалентной определению 0.05 мг металла, переходящего в раствор;
- 5) метод не связан с характером коррозионного разрушения.

Последнее, впрочем, является как достоинством, так и недостатком, так как этот метод выражения не в состоянии разделить общую и интеркристаллитную коррозию.

Полученные в результате экспериментов значения являются косвенной мерой коррозии, так как пересчет на количество прокорродировавшего металла возможен лишь при знании состава продуктов коррозии. Если продукты коррозии относительно просты и, главное, постоянны во все время проводимых испытаний, метод дает удовлетворительную сходимость с весовыми определениями.

Изменение электрического сопротивления образца. По закону Ома электрическое сопротивление проводника определяется следующим простым соотношением в омах (Ω):

$$W = \rho \frac{l}{F}, \quad (129)$$

где ρ — удельное сопротивление, l — длина проводника, F — сечение проводника.

Удельное сопротивление ρ может быть выражено или в Ω -см (сопротивление в омах проводника длиной 1 см и поперечным сечением 1 см²) или в Ω -мм⁻² м (сопротивление проводника длиной 1 м и сечением 1 мм²). Значения удельного сопротивления вследствие их малой величины даются часто

не в омах, а в микроомах ($1 \cdot 10^{-6} \Omega$). Положим, что исходный образец имеет удельное сопротивление ρ_0 , длину l_0 и поперечное сечение F_0 ; тогда начальное электрическое сопротивление образца будет:

$$W_0 = \rho_0 \frac{l_0}{F_0}. \quad (130)$$

Поместим теперь образец в какую-либо среду, где он будет корродировать. Через промежуток времени t , вследствие разрушения образца, сечение последнего уменьшится и станет F_1 . Тогда электросопротивление примет значение:

$$W_1 = \rho_0 \frac{l_0}{F_1}. \quad (131)$$

Разность

$$W_1 - W_0 = \rho_0 \cdot l_0 \left(\frac{1}{F_1} - \frac{1}{F_0} \right), \quad (132)$$

определяемая экспериментально будет мерой разрушения образца, так как зависит она только от уменьшения сечения образца после коррозии. Из последнего уравнения можно определить разность $F_0 - F_1$ и выразить коррозию прямо в величинах потери площади или же, учитывая геометрическую форму образца, перейти к Π , т. е., к проницаемости, выражая эту величину в миллиметрах за установленный промежуток времени, или же, наконец, перейти к выражению потерь в весе. Окончательная формула для вычисления уменьшения площади $F_0 - F_1$ будет иметь следующий вид:

$$F_0 - F_1 = \frac{(W_1 - W_0) \rho_0 l_0}{W_1 \cdot W_2}. \quad (133)$$

Большую часть, однако, не производят расчет изменения площади сечения и рассматривают полученные результаты, как некоторую косвенную меру коррозии.

Сопротивление образца измеряется обычно при помощи двойного моста Томсона. Пределы измерения для этого рода приборов — от 0.1 до 0.000001 Ω .

При использовании метода электрического сопротивления нельзя употреблять образцы со слишком большим сечением.

Наибольшая чувствительность метода, как и в случае метода механических свойств, получается при исследовании коррозии сравнительно тонких листов и проволоки.

Если, например, исследуется коррозия дуралюмина (листы), то образец размером $l=250$ мм, $a=5$ мм и $\delta=1$ мм будет иметь сопротивление около 0.00175 Ω .¹ Пусть за определенный промежуток времени слой, разрушенный коррозией, с каждой стороны равен 0.01 мм. Нетрудно подсчитать, что для данного образца это будет соответствовать изменению сопротивления на 0.000035 Ω , т. е. это изменение будет еще лежать в пределах чувствительности измерения мостом Томсона. Если размеры образца $l=100$ мм, $a=10$ мм и $\delta=1$ мм, то, как показывает расчет, изменение сопротивления при том же слое разрушения будет всего 0.0000007 Ω ; т. е. уже не может быть обнаружено мостом Томсона. Необходимо обращать особое внимание на постоянство условий измерения, так как все случайные воздействия на установку и образец (особенно колебания температуры) будут очень сильно влиять на результаты. Кроме того, полезно, собрав всю установку и включив образец, провести в течение 10--20 час. измерения вхолостую, чтобы убедиться в идентичности отсчетов в требуемых границах чувствительности.

Метод электрического сопротивления с успехом применялся и для определения интеркристаллитной коррозии нержавеющей сталей (11). Метод по-

¹ Считая, что удельное сопротивление дуралюмина равно 3.5 $\mu\Omega$ см.

зволяет получить кривую коррозии — время от одного образца и не связан с необходимостью удаления продуктов коррозии. Большей частью метод применяется таким образом, что изменение сопротивления отделено от самого испытания и производится отдельно. Однако можно представить себе и такую установку, когда измерительная схема связана с прибором для испытания и измерения производится без извлечения образца из данной коррозионной среды (например, при лабораторном исследовании атмосферной коррозии).

Выражать результаты измерения следует в процентах изменения электропроводности по сравнению с начальным:

$$K_c = \frac{\Omega_0 - \Omega_1}{\Omega_0} \cdot 100 \text{ за время } t \text{ в } \% \quad (134)$$

Тепловой эффект. Одним из наиболее старых методов определения относительной коррозионной стойкости алюминиевых сплавов был термический метод Миллиуса.

Сущность его в основном заключается в измерении термометром повышения температуры небольшого объема коррозионного раствора за определенное (небольшое) время коррозии.

Так как Миллиус применял весьма активные растворы HCl высокой концентрации, раствор $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ (значительные концентрации), то процесс коррозии шел весьма интенсивно и теплота реакции при небольшом объеме раствора была достаточна, чтобы вызвать значительное повышение температуры в течение нескольких минут. Метод Миллиуса оказался весьма несовершенным и в настоящее время оставлен. Алюминиевые сплавы работают, главным образом, в среде невысокой активности (слабые соляные растворы) и суждение о поведении сплавов в весьма энергично действующих реагентах еще ничего не говорит о химической стойкости сплавов в растворах, близких к действительным условиям эксплуатации. Повышение температуры электролита во время опыта также недопустимо, так как изменение температуры весьма сильно влияет на скорость коррозии, и эксперименты с различными сплавами должны производиться при одинаковой и достаточно постоянной температуре. Небольшой объем электролита и большая скорость процесса ведут к изменению состава электролита в процессе коррозии, что тоже является грубой методической ошибкой. Таким образом, метод Миллиуса мог давать только очень грубые, большей частью неверные результаты. Однако сама по себе идея измерения теплового эффекта процесса коррозии представляется весьма интересной, поскольку тепловой эффект должен быть пропорциональным количеству протекшего металла; правда, практическое осуществление этого метода встречает пока еще большие трудности.

Размерность показателя коррозии в данном случае будет: Cal/cm^2 за время t .

Изменение отражающей способности [12]. Этот показатель применим лишь для самых начальных стадий коррозии (потускнение) и относится, собственно, к методам изучения роста пленки продуктов коррозии на образце. Практическое применение этот метод, вероятно, может найти также в тех случаях, когда важна долговечность высокой отражающей способности материала (архитектурные материалы, рефлекторы). Потеря отражающей способности выражается в процентах по отношению к начальной. Схема приборов дана на фиг. 235 и фиг. 235 а.

Все разобранные выше способы выражения коррозии можно сгруппировать следующим образом:

1. Методы выражения коррозии, зависящие от характера коррозионного разрушения:

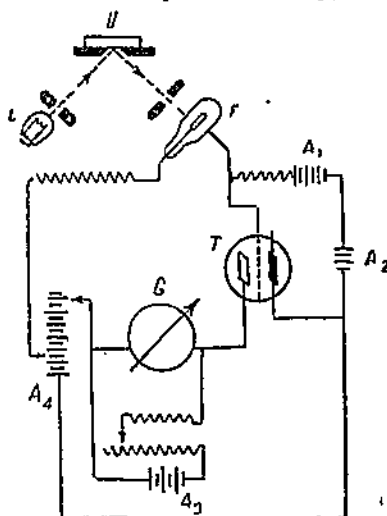
1. Потеря в весе.
2. Количественный анализ раствора.
3. Изменение предела прочности и удлинения.

4. Изменение числа загибов.
5. Изменение электросопротивления.
6. Изменение толщины образца.

II. Методы выражения коррозии, не зависящие от характера коррозионного разрушения.

1. Количество выделенного водорода.
2. Увеличение в весе.
3. Количество поглощенного кислорода.
4. Тепловой эффект.

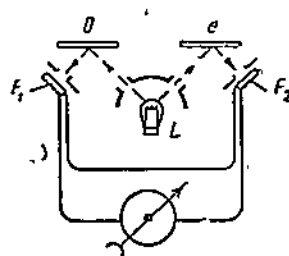
Далее, все методы выражения коррозии можно разделить на:



Фиг. 235. Фотоэлектрический компаратор Курно и Халлы.

O — образец, L — источник света (лампа), F — фотоэлемент, T — катод для лампы, G — гальванометр, A₁, A₂, A₃, A₄ — аккумуляторные батареи.

Образец (O) сравнивается с эталоном по показанию гальванометра G при постоянной силе источника света (L).



Фиг. 235 а. Схема фотоэлектрического прибора Дигби.

O — образец, e — эталон, L — источник света (лампочка), F₁, F₂ — фотоэлементы, G — микроамперметр.

Показания микроамперметра дают разницу между отражающей способностью образца и эталона. Последним служит гладкий белый картон.

I. Методы, зависящие от характера коррозионного процесса.

1. Количество выделенного водорода.
2. Количество поглощенного кислорода.

II. Методы, не зависящие от характера коррозионного процесса.

Прочие методы.

Наконец, можно сгруппировать методы измерения коррозии, не требующие в самой аппаратуре каких-либо специальных приспособлений, так как само измерение производится отдельно и не связано с процессом испытания. Сюда относятся: 1) изменение толщины, 2) потеря в весе, 3) увеличение в весе, 4) количественный анализ пробы раствора, 5) изменение σ_B и δ , 6) изменение числа загибов, 7) изменение электрического сопротивления, 8) изменение отражательной способности.

Метод коррозионного испытания в целом состоит, как мы уже указывали, из двух частей: метода проведения испытания, связанного прежде всего с условиями коррозии, и метода измерения и выражения коррозии.

Перечисленные выше методы измерения и выражения коррозии или показатели коррозии, конечно, могут быть скомбинированы с различными вариантами условий испытания, в соответствии с поставленной задачей.

Часто приходится при одной и той же аппаратуре и при одних и тех же условиях проведения испытания использовать различные показатели коррозии для наиболее всестороннего изучения коррозионного процесса. Наиболее целесообразная комбинация условий испытания, техники его проведения и ме-

тодов измерения коррозии является одной из существенных задач экспериментатора, от решения которой часто зависит успех всей работы.

Системы оценки. Чтобы легче ориентироваться в результатах коррозионных испытаний и сравнивать различные металлические материалы в отношении их к различного рода реагентам, предложен ряд шкал коррозионной устойчивости. Наибольшим распространением, особенно в химической промышленности, пользуется шкала Круппа. Здесь разделение на различные по химической стойкости группы производится в зависимости от величины потери в весе:

Потеря в весе	Индекс
Ниже 0.1 г/м ² — час	1 — вполне стоек
0.1—1 »	2 — удовлетворительно устойчив
1—3 »	3 — умеренно устойчив
3—10 »	4 — мало устойчив
Более 10	5 — не устойчив

Иногда при использовании шкалы Круппа выражают потери в весе не за час, а за день. Тогда шкала получает следующий вид:

Потеря в весе	Индекс
Ниже 2.5 г/м ² — день	1 — вполне стоек
2.5—25 »	2 — устойчив
25—75 »	3 — сравнительно устойчив
75—250 »	4 — мало устойчив
> 250 »	5 — не устойчив

Шкала Круппа применима, главным образом, для железных, никелевых и медных сплавов, при действии сильных реагентов.

Риттер предложил следующую логарифмическую шкалу:

Потеря в весе (выраженная как проницаемость) мм/год	Индекс коррозии	Соответствует индексу шкалы Круппа
0.001	0	1
0.01	1	1
0.1	2	1
1	3	2
10	4	4
100	5	5
1000	6	5
10 000	7	5
100 000	8	5

Однако шкала Риттера слишком длинна и не особенно удобна.

Можно пользоваться следующей более короткой и удобной логарифмической шкалой:

Потеря в толщине мм/год	Группа	Индекс устойчивости	Потеря в весе для железных сплавов (уд. в. 7.5), г/м ² ·час	Потеря в весе для медных сплавов (уд. в. 8.5) г/м ² ·час	Потеря в весе для алюминиевых сплавов (уд. в. 2.7) г/м ² ·час
Менее 0.01	Совершенно устойчив	4	< 0.018	< 0.012	< 0.004
0.01—0.1	Весьма устойчив	3	0.018—0.13	0.012—0.120	0.004—0.04
0.1—1	Устойчив	2	0.13—1.3	0.12—1.2	0.04—0.4
1—10	Слабо устойчив	1	1.3—13	1.2—12	0.4—4.0
Более 10	Не устойчив	0	> 13	> 12	> 4.0

При сравнении коррозионной стойкости различных металлов наиболее рациональной является шкала, где за основу положен электрический эффект коррозии, т. е. средняя плотность тока.

Если I_D — средняя плотность тока на поверхности корродирующего образца, выраженная в mA/cm^2 и K — средняя скорость коррозии, выраженная в $\text{г}/\text{м}^2$ час, то

$$I_D = \frac{K \cdot 96.500 \cdot n \cdot 1000}{A \cdot 10.000 \cdot 3.600} = \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2},$$

где A — грамм-атом металла и n — валентность иона, переходящего в раствор.

Тогда можно построить следующую шкалу коррозионной стойкости. Здесь $[K]_{ID}$ — коррозионная стойкость, оцениваемая по средней плотности коррозионного тока.

Группа	Индекс устойчивости $[K]_{ID}$, mA/cm^2
Совершенно стоек	4 < 0.001
Весьма устойчив	3 0.001—0.01
Устойчив	2 0.01—0.1
Слабо устойчив	1 0.1—1
Неустойчив	0 > 1

Следует отметить, что размерность для $[K]_{ID}$ не содержит времени, так как время входит уже в размерность силы тока (кулоны в секунду).

При пользовании любой шкалой неравномерное распределение коррозии на образце учитывается коэффициентом неравномерности (см. § 1).

Можно, наконец, построить еще более простые и понятные для неспециалиста по коррозии шкалы, исходя из сравнения с хорошо известными практическими материалами:

Балл Для железных сплавов

0	Менее стойкие, чем мягкая углеродистая сталь
1	Мягкая углеродистая сталь
2	Более стойкие, чем углеродистая сталь, но менее стойкие, чем нержавеющие
3	15—18%-ная хромистая нержавеющая сталь 18—8
4	Более стойкие, чем обычные нержавеющие стали

Для медных сплавов

0	Менее стойкие, чем чистая медь
1	Медь
2	Алюминиевая бронза, алюминиевая латунь
2	Более стойкие, чем алюминиевая бронза

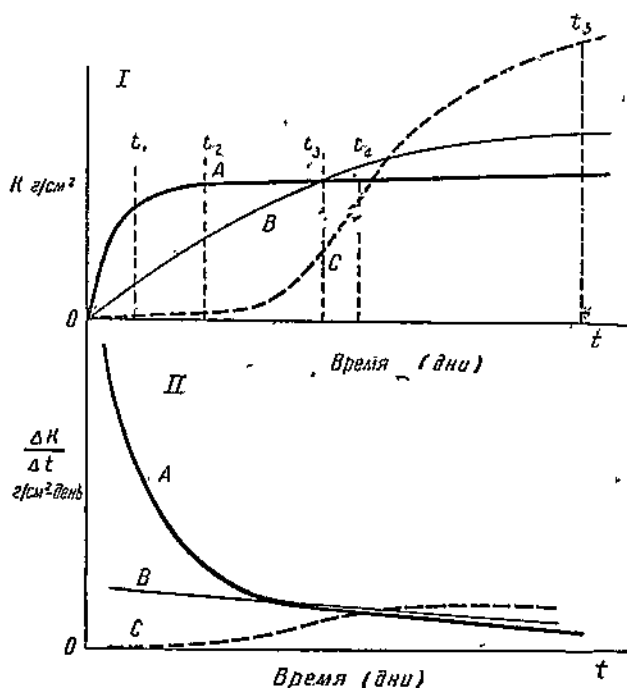
Для алюминиевых сплавов

0	Менее стойкие, чем сплав с 10% Cu
1	Алюминиевый сплав с 10% Cu (литой)
2	Дуралюмин термически обработанный
3	Алюминий
4	Более стойкие, чем чистый алюминий

Тогда, например, материал, более стойкий, чем железо, но менее стойкий, чем распространенная нержавеющая сталь 18-8, попадает в группу, оцениваемую баллом 2; легкий алюминиевый сплав, близкий по стойкости к алюминию, например, силумин, попадает в группу 3, и т. д.

Конечно, такие шкалы могут быть составлены для сравнительно узкой области условий коррозии, например, для атмосферной коррозии или коррозии в слабых нейтральных соляных растворах, для коррозии в азотной кислоте и т. д.

Желательно было бы иметь шкалы и для оценки коррозионной стойкости материалов при измерении коррозии по уменьшению предела прочности и остаточного удлинения, но такие шкалы еще пока не разрабатывались.



Фиг. 236. Кривые коррозии—время (I) и скорость коррозии—время (II) (Акимов)

Все результаты коррозионных измерений представляют те или иные изменения свойств в единицу времени и, таким образом, имеют размерность скорости. Следует твердо помнить, что это средняя скорость за более или менее продолжительный период времени. Сравнение различных материалов по скорости коррозии можно производить только в том случае, если кривые коррозии—время имеют близкий характер, в противном случае легко впасть в грубые ошибки. Поясним это следующим примером. На фиг. 236, I изображены три кривые коррозии—время для разных материалов A, B, C, в одном и том же масштабе и на той же фигуре средняя скорость коррозии, соответствующая этим кривым (II). Одна из этих кривых обладает ясно выраженным периодом индукции (C).

Положим, что мы провели испытание в течение периода времени $0-t_1$ и определим среднюю величину коррозии за это время для каждого материала. Тогда окажется, что

$$K_A \gg K_B \gg K_C,$$

т. е., что наиболее стойким материалом явится C и наименее стойким A. При более продолжительном испытании (t_2) порядок расположения материалов сохранится, но разница между ними несколько уменьшится. К моменту t_3 средняя скорость коррозии $K_A = K_B > K_C$, т. е., окажется, что устойчивость

материалов A и B равна; к моменту t_4 $K_B > K_A > K_C$ и к моменту t_5 $K_C > K_B > K_A$, т. е. расположение материалов по стойкости обратное первоначальному (t_1). Для каждого материала скорость коррозии будет меняться, и меняться, конечно, по-разному, в соответствии с характером кривой коррозии. Вот почему для правильного суждения о коррозионной стойкости материала крайне важно иметь не отдельные значения средней скорости, а всю кривую коррозия—время, по которой можно построить и всю кривую средняя скорость коррозии—время.

Сравнение различных материалов между собой в отношении коррозионной стойкости тоже следует производить, сравнивая кривые $K-t$, а не отдельные значения средней скорости коррозии. Обратим внимание и на то, что практически важные значения средней скорости отличаются от истинных скоростей коррозии ($\frac{dK}{dt}$), определяемых тангенсами углов касательных к кривой коррозия—время.

В связи с тем, что разобранными соотношениями особую практическую важность получают методы, на первый взгляд имеющие лишь теоретическое значение, позволяющие от одного образца получить всю кривую коррозия—время. Это—методы определения количества поглощенного кислорода, измерения количества выделяющегося водорода, изменения электросопротивления, количественного анализа раствора. Особенно ценные результаты получаются часто при удачном комбинировании двух—трех методов измерения коррозии. По одному из перечисленных выше методов можно определить характер всей кривой коррозии, и по нескольким точкам на кривой определяют при помощи другого метода (потеря в весе или изменение σ_B и др.) практически удобно выраженную скорость коррозии.

Литература

1. Borgman and Mears, Symposium, 3. Philadelphia, 1937.
2. Акимов. Методы коррозионных испытаний и исследований. 1. Классификация методов. Известия ОН АН СССР, 6, 3, 1940.
3. Акимов и Олешко. Исследование структурной коррозии алюминиевых сплавов, Тр. ВИАМ, № 18, 1934.
4. Trans. Amer. Electrochem. Soc. 12, 403, 1907. См. также Couchman and Gardner. Corrosion and Preservation of Iron and Steel, 1910.
5. Приведено в книге Grard, La Corrosion en Métallurgie, Paris, 1936.
6. Определение концентрации водородных ионов см. Мисловицер. Определение концентрации водородных ионов, перевод с нем., НХТИ, 1930.
Бриттон. Водородные ионы, перев. с X англ. изд. (1932), ОНТИ, 1936.
Стрелков. Анализ и автоматический контроль по величине pH, ВНИТОЭ, 1940.
Doie. The glass electrode. New-York, 1941.
7. Symposium, стр. 31. Philadelphia, 1937.
8. О поляризационном методе см. Гейровский. Поляризационный метод, ОНТИ, 1937.
9. Staudel, Z. f. Metallkunde, 22, 420, 1930.
10. Symposium; стр. 83. Philadelphia, 1937.
11. Rutherford and Bain, Preprint Amer. Inst. Mining and Metal. Eng., 1932.
12. Метод Сапаса и метод Cournot et Holm приведены в книге Grard, La Corrosion en Métallurgie, 1936, стр. 273. Метод Digby, Рефлектометр и его применение, Engineer, 159, 219, 1935.
13. Forrest, Rothell and Brown, Ind. Eng. Chem., 22, 1197, 1930.

Глава VIII ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ

§ 1. Образец

Объект исследования, т. е. материал для эксперимента в виде образцов, требует к себе величайшего внимания. Автору не раз приходилось встречаться с полностью обесцененными исследовательскими работами — научным браком — только за счет ошибок этого рода. Здесь встречается и недостаточная предварительная проверка материала, над которым начинают экспериментировать, и неточное описание материала и способа изготовления и подготовки образцов, и особенно часто перепутывание образцов, как результат отсутствия строгой системы в подготовке образцов и пуска их в испытание. В области коррозионных испытаний достаточно полное знание материала особенно важно в связи со сложностью процессов коррозии и возможностью влияния плохо учтенных внутренних факторов, т. е. факторов, зависящих от самого материала.

При описании материала образцов следует прежде всего обратить внимание на следующие внутренние факторы:

1. Химический состав. Часто здесь особенно важно не только указание основных химических составляющих сплава, но и примесей.

2. Структура. Здесь следует различать:

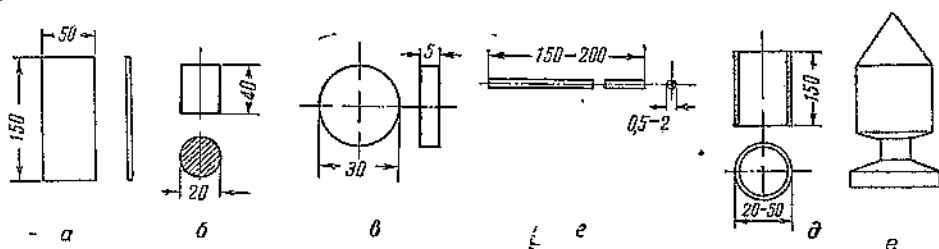
- а) характер структуры,
- б) величину зерна,
- в) величину структурных составляющих,
- г) характер и количество неметаллических включений.

Конечно, весьма желательно приложение микрофотографии структуры. Часто в отношении величины зерна структурных составляющих и неметаллических включений довольствуются приближенной характеристикой, например, крупнозернистый, грубая эвтектика, мелкие включения и т. д. Если сам состав материала однозначно характеризует структуру, то нет нужды делать соответствующие указания. Например, для мягкого железа иногда полезно указать величину зерна, но нет нужды давать характеристику структуры, так как каждый знакомый с металловедением знает, какая должна быть структура в данном случае.

3. Технологическая характеристика. Здесь нужны краткие, но достаточно характеризующие технологию данные. Например: литой, без термической обработки или горячекатаный, термически обработанный (закалка 870° в масле, отпуск 400°), или сталь мартеновская основная, кипящая, листовая без термической обработки и т. д. Особенно важны точные указания о термической обработке, поскольку структура часто сильно зависит от этого фактора.

4. Деформации. Обычно указываются характер и степень деформации в процентах. Если нет этих данных, то даются хотя бы качественные указания относительно процесса, вызвавшего деформацию, например, холоднотянутый; слабая деформация при окончательной холодной прокатке; холодная правка и т. д.

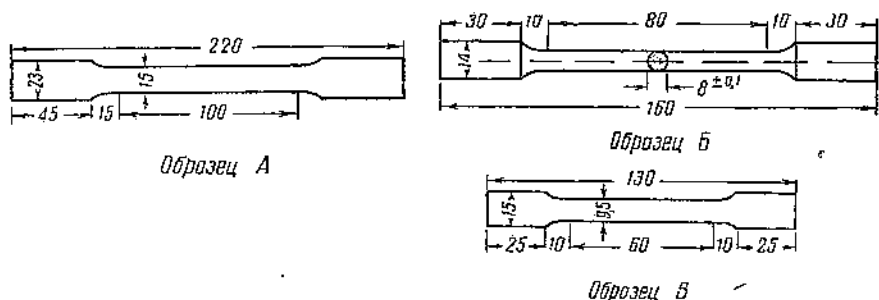
5. Состояние поверхности и обработка. Если образец испытывается с естественной поверхностью без специальной подготовки, то необходимо возможно более точно описать состояние поверхности (естественная пленка, окалина, литейная корка и т. д.). Необходимо также указать характер, количество и расположение дефектов, если последние встречаются.



Фиг. 237. Различные типы образцов простой формы

a — листовый, *b* — цилиндрический, *в* — диск, *г* — проволоочный, *д* — трубчатый, *е* — необычная форма образца

на поверхности (трещины, пузыри, выбоины и т. д.); крупные риски и царапины тоже следует отметить. Необходимо характеризовать метод изготовления образца, например, точеный из прутка, вырезанный из листа ножницами. Если торцы подвергались обработке, ее тоже следует отметить в описании образца (например, торцы фрезерованы или обработаны напильником и т. д.). Если поверхность образца обработана, необходима краткая и, по возможности, точная характеристика этой обработки. При шлифовке образца на камне или бумаге указывается номер камня или бумаги. Во многих случаях следует



Фиг. 238. Образцы для механических испытаний

давать полное описание метода подготовки образца, особенно если эта подготовка необычна.

6. Происхождение. Если речь идет о серийной продукции, то указывается номер плавки или партии. Часто необходимо указать завод, от которого получен материал. В отдельных случаях даются подробные указания относительно происхождения образцов.

7. Форма. Большинство образцов, применяемые для испытания на коррозию, имеют простую форму (фиг. 237, *a*—*д*). В этих случаях делаются просто указания относительно типа образцов и размеры. Однако иногда приходится применять и образцы более сложной формы. Например, в одной из работ по коррозии нержавеющей стали образцы имели вид фасонных конусов (фиг. 237, *е*). Вообще следует избегать образцов сложной формы, так как удаление продуктов коррозии с таких образцов более трудно, чем с простых. Нередко применяются и образцы для механических испытаний (фиг. 238), если дальше предполагается использовать изменение механических свойств в качестве показателя коррозии. Здесь важно отметить,

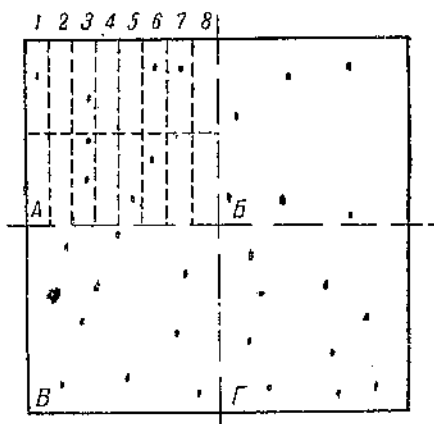
что в области коррозии закон подобия часто не выполняется. Поэтому большей частью приходится работать со стандартными образцами, установленными для данного метода испытания и для данной аппаратуры. Во всяком случае в одной и той же серии испытаний все образцы должны быть одинаковыми.

8. Поверхность. Площадь поверхности указывается обычно в квадратных сантиметрах с точностью до 1—2%. Подразумевается вся рабочая поверхность, исключая защищенные или не погруженные в раствор части образца.

Одним из существенных вопросов методики является вопрос о размерах образца. Как большие, так и маленькие образцы имеют свои достоинства и недостатки. Большие образцы более однородны, чем маленькие, так как вероятность встретить существенные различия для больших образцов меньше, чем для малых (фиг. 239).

Кроме того, при одной и той же толщине материала отношение площади, не подвергающейся механической обработке при разрезке, к площади торцов — больше для крупных образцов, чем для мелких, и поэтому торцы играют меньшую роль в случае применения больших образцов. Малые образцы, конечно, удобнее в том отношении, что они не требуют слишком громоздкой аппаратуры; поддерживать идентичность условий испытания для них легче и для испытаний требуется меньше материала. В практике применяют и крупные и маленькие образцы, но вообще имеется тенденция к уменьшению размеров образца с одновременным увеличением их количества на каждую экспериментальную точку. Обычно при лабораторных испытаниях образцы не превосходят размеров 200×75 мм для листов и $h=100$ — 120 мм, $d=25$ — 30 мм для цилиндрических образцов. Конечно, было бы неправильно применять слишком маленькие образцы, особенно если толщина материала превосходит 2—3 мм. При коррозионных испытаниях желательно употреблять образцы малой толщины, так как при этом получается более выгодное соотношение между поверхностью и весом образца. Впрочем, слишком тонкие листы легко гнутся и часто не допускают длительных испытаний; при использовании механических свойств в качестве показателей коррозии могут также возникнуть ошибки от неточности измерения толщины в связи с трудностью правильного зажима очень тонких образцов в испытательной машине. При испытании прутковых материалов диаметром более 20 мм часто удобнее применять образцы в виде дисков, нежели цилиндрические.

Если весь образец обрабатывается одинаковым образом, например, шлифуется, то разница между торцами и остальной поверхностью образца исчезает. Это же относится и к способу подготовки образца с помощью травления, особенно если травитель снимает заметный слой металла. Однако в некоторых случаях (например, при испытаниях в нейтральных растворах металлов, обладающих прочными первичными пленками и испытываемых без обработки поверхности) все же приходится прибегать к защите торцов при помощи парафино-восковой замазки или нейтрального лака. Влияние торцов также заставляет предпочесть вырезку образцов для механических испытаний из листа, уже прошедшего коррозионное испытание, прямому испытанию гото-



Фиг. 239. Большие образцы А, Б, В, Г почти одинаковы в отношении количества дефектов (точки); малые образцы 1—8 резко отличаются друг от друга: одни имеют, другие совсем не имеют дефектов

вых образцов, так как при определении потери механических свойств действие торцов может особенно сильно исказить результаты испытаний.

При проведении коррозионных испытаний часто задается такой вопрос — как испытывать материал в его естественном состоянии, т. е. с поверхностной пленкой, полученной в результате прохождения технологических операций или после предварительной механической обработки или травления. Прежде всего надо сказать, что в каком бы виде ни испытывался образец, он должен быть совершенно чистым, т. е. промытым для удаления следов жира, смазки, грязи и т. д. Очистка производится различная, в зависимости от условий испытания. В научно-исследовательских работах обычно производится обезжиривание при помощи эфира или трихлорэтилена в аппарате Сокслета; в промышленных испытаниях часто ограничиваются последовательной промывкой в бензине и спирте или в ацетоне и спирте. Часто хорошие результаты дает тщательная протирка образцов чистой ветошью.

При испытании самого материала (т. е. коррозии в зависимости от состава, термической обработки, технологических факторов и т. д.), как правило, образцы должны быть одинаково обработаны (обычно окончательной операцией является шлифовка на бумаге до номера F или O). При испытаниях промышленного типа, когда интересуются коррозионным поведением материала в таком виде, как он поступает в эксплуатацию, правильно сохранить естественную поверхность. Иногда приходится рядом предварительных опытов установить, следует ли производить обработку и на каком способе обработки остановиться. Подготовка образца с помощью механической обработки имеет тот недостаток, что тонкий слой на поверхности оказывается деформированным.

Травление может изменить структуру поверхности металла, если травитель в разной степени действует на ее составляющие. Поэтому применение травителей должно производиться с осторожностью, и обычно предварительные опыты здесь оказываются необходимыми. Таким образом, до настоящего времени вопрос о преимуществах того или другого способа подготовки образца не решен, хотя еще применяют механическую обработку. Травление, повидимому, дает хорошие результаты в смысле чистоты и однородности поверхности для таких металлов, как чистые Mg, Zn (обычно для этих металлов в качестве травителя применяют 0.1—2.5 N H_2SO_4 или HCl). Кислота при этом должна быть очень чистой. Если применяется травление в кислоте, то необходима тщательная промывка образца горячей и холодной водой, пока промывная вода не начнет давать нейтральную реакцию.

Обработка нескоструйным аппаратом применяется для больших образцов и большей частью в случае полевых испытаний. Как бы ни была подготовлена поверхность образца, необходима выдержка образцов не менее суток в эксикаторе, чтобы привести поверхность в более или менее стабильное состояние. Это особенно важно для металлов, химическая стойкость которых тесно связана с качеством защитной пленки (железа, алюминия и др.). Мы не рассматриваем здесь специальные случаи, когда образец травится, промывается и приводится в соприкосновение с исследуемым раствором без допуска к образцу воздуха (через весь аппарат все время пропускается водород).

Очень важным вопросом в коррозионных испытаниях является количество образцов на экспериментальную точку. Этот вопрос приходится решать следующим образом. Положим, мы имеем очень совершенную аппаратуру, так что можем тщательно контролировать все факторы. Тогда ошибки в эксперименте могут произойти только по вине случайных отклонений в составе, структуре и т. п. материала. Если эти отклонения значительны, то, несмотря на совершенство аппаратуры, все же нам придется испытывать несколько параллельных образцов, чтобы не получить случайного и, возможно, ошибоч-

ного результата. В практических условиях приходится иметь дело с материалом не очень однородным. Поэтому и число образцов не может быть слишком малым. Для коррозионных испытаний обычно берется сравнительно большое количество параллельных образцов: минимально 3 образца, в среднем 5 и максимум 10—12 образцов. Чем больше случайные различия в материале, тем больше следует брать образцов. Особенно большой разброс точек получается для магния и магниевых сплавов; здесь приходится останавливаться на максимальном количестве образцов. Если подготовка образцов производится в тщательно контролируемых лабораторных условиях, то обычно число необходимых образцов снижается, так как поверхность образцов получается более однородной. Следует настоятельно рекомендовать обрабатывать полученные экспериментальные результаты по принятым статистическим методам (см. § 9), не удовлетворяясь вычислениями среднего арифметического из полученных значений.

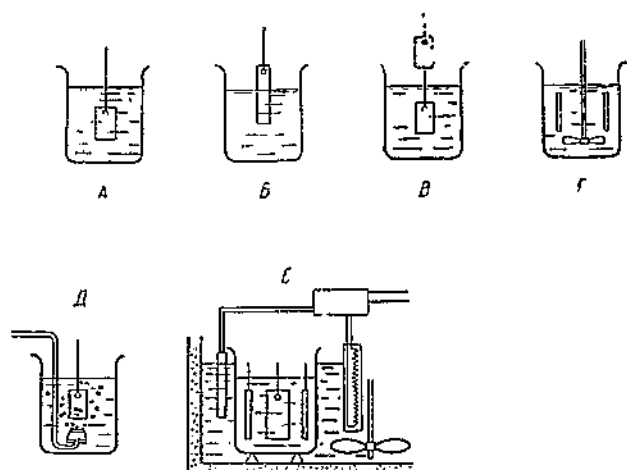
В коррозионных испытаниях немалую роль играет также вопрос о системе маркировки образцов. Прежде всего нужно указать, что нельзя пользоваться ни выбиванием на образце марки, ни надписью электрографом. Надпись карандашом для стали годится лишь в немногих случаях. Наиболее правильна тщательная косвенная маркировка. Подготовленный и взвешенный образец заворачивается в сухую фильтровальную бумагу, и на бумаге карандашом ставится марка или номер, помечаемые в протоколе испытания. Рабочие места в аппаратуре для испытания должны быть заранее нумерованы (надписи на банках, на зажимах, номера на подставках и т. д.). Тогда номер места образца помечается также в протоколе, и таким образом исключается возможность спутывания образцов. После испытания образцы опять-таки обрабатываются по принятой методике, по одному, высушиваются и помещаются в ту же обертку из фильтровальной бумаги с номером. Если важно отметить место вырезки образцов из детали или листа, то образцы временно помечаются краской или карандашом. Эти же пометки отмечаются в схеме вырезки образца. Затем, когда образцы подготовлены, эти же номера проставляются на обертке из фильтровальной бумаги. Педантичность и последовательность при маркировке совершенно необходимы. В обширных исследованиях, охватывающих большое количество материалов и образцов, иногда приходится разрабатывать сложную систему маркировки, включающую как буквенные, так и цифровые обозначения.

§ 2. Метод испытания в открытом сосуде и его развитие

[1, 2, 3, 4, 5]

Наиболее простым и доступным методом определения коррозионной стойкости металла является испытание в открытом сосуде (фиг. 240). Этот метод, разумеется, позволяет использовать только такие показатели коррозии, которые не требуют специальных приспособлений, т. е., главным образом, изменение в весе, изменение механических свойств образца, число питтингов и их глубина и т. п. Однако, несмотря на крайнюю простоту метода, и здесь возникает несколько существенных вопросов. Первый вопрос — как укрепить образец? Существует несколько методов крепления, и каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Во-первых, можно подвесить образец на какой-нибудь нейтральной нити или стеклянном крючке (фиг. 241). В нейтральных растворах можно применить конский волос, льняную или шелковую нитку, в кислотных или щелочных растворах приходится прибегать к стеклу. Отрицательной стороной этого метода крепления является необходимость сверлить отверстие в образце, которое, так же как и торец образца, оказывается часто более слабым, чем плоскость образца. Закрепление отверстия

образца какой-либо замазкой тоже нежелательно, так как легко может возникнуть щель (между металлом и замазкой) и коррозия может идти более энергично



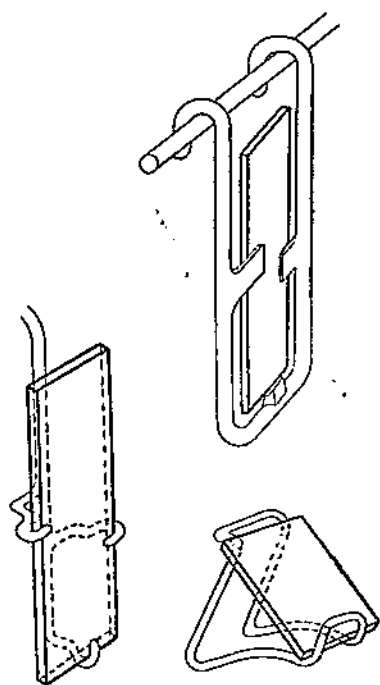
Фиг. 240. Усложнение простого метода открытого стакана (Акимов)

А — полное погружение образца, Б — частичное; погружение, В — перемещаемое погружение, Г — перемешивание раствора, Д — аэрация раствора, Е — регулировка температуры (Акимов)



Фиг. 241. Подвеска образца на крючке

в этом месте. Другой способ крепления образца изображен на фиг. 242. В этом случае образец только немногими точками касается стеклянной подставки. На фиг. 243 изображен способ установки образцов на подставке

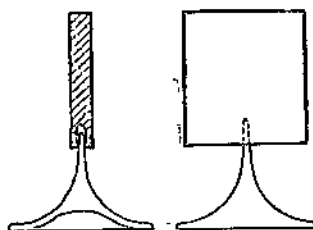


Фиг. 242. Разные способы крепления образца в стеклянных подставках (Акимов)

со стеклянным острием. Наконеч, иногда применяются и менее желательные виды крепления путем установки образца в деревянной или эбонитовой подставке (фиг. 244 а и б).

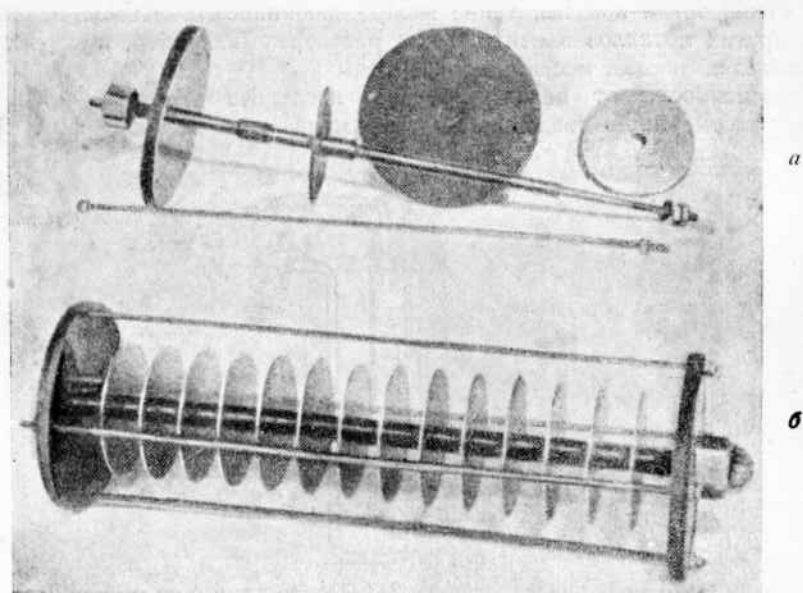
Безусловно, ошибочным является подвес образца на платиновой или какой-либо другой металлической проволоке. Несмотря на очевидность этого, все же и до сих пор ошибки этого рода встречаются в практике и безусловно выводят результаты испытаний в брак.

Другой вопрос касается количества образцов в одном стакане. Иногда полагают, что следует разные образцы испытывать в одном сосуде, считая, что при этом лучше выдерживается единство условий испытания. Эта точка



Фиг. 243. Установка образца на подставке с острием (Акимов)

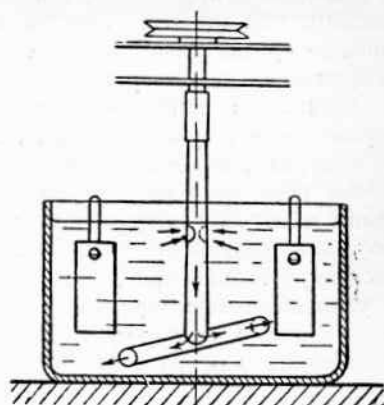
зрения совершенно ошибочна. Продукты коррозии от одних образцов могут взаимодействовать с другими образцами, и тогда результаты испытания ока-



Фиг. 244 а. Крепление образца в эбонитовой подставке б. Тип подставки для образцов в виде дисков. Прокладки между образцами эбонитовые или стеклянные. Все металлические части конструкции защищены слоем бакелитового лака

жутся несколько искаженными. Поэтому в одном стакане должен испытываться либо один образец, либо несколько параллельных образцов (обычно 2—4) одного и того же материала.

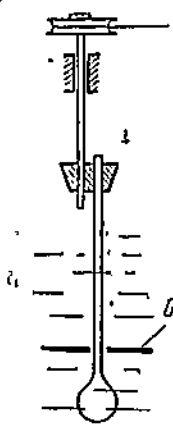
Следующий вопрос — относительно количества действующего реагента (коррозионного раствора) — довольно труден, так как выбирать количество раствора следует в зависимости не только от площади образца, но и от ожидаемой скорости процесса (т. е. прежде всего от химической природы образца и раствора) и от продолжительности испытания. Чем выше скорость процесса, чем длиннее испытание (и, следовательно, чем быстрее расходуется реагент), тем больше приходится брать объем раствора, чтобы состав раствора не слишком изменялся в процессе коррозии. Поэтому можно только указать некоторые пределы, которые скорее нужно рассматривать как минимальные. Это пределы порядка 20—200 см³ раствора на 1 см² поверхности образца в зависимости от жесткости условий и продолжительности опытов. Иногда все же путем предварительного опыта нужно установить изменение состава раствора, чтобы убедиться, что изменения эти не слишком велики. Следует отметить, что для более жестких условий (высокая концентрация водородных ионов, повышенная температура и т. д.) время испытания всегда выбирается гораздо более кратким, чем при



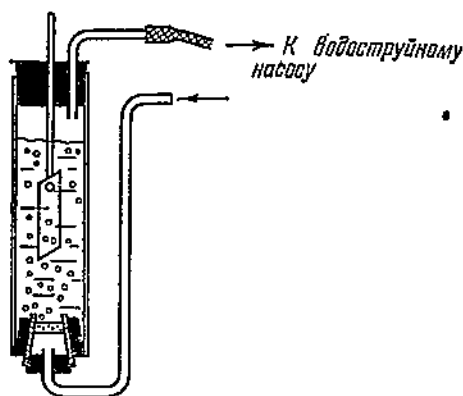
Фиг. 245. Трубчатая мешалка (Шиккор)

определении химической стойкости в сравнительно более мягких условиях. Так, для испытания многих металлов в кислотах или магния в нейтральных растворах хлоридов испытание редко превышает 24 часа, а обычно продолжается 3—6 часов, тогда как испытание железа, алюминиевых сплавов, медных сплавов и других металлов в нейтральных растворах (например, в морской воде) продолжается иногда месяцы и даже годы.

В зависимости от цели испытания последнее может быть проведено и с образцом, лишь наполовину погруженным в раствор (фиг. 240, Б).



Фиг. 246. Эксцентрическая мешалка. Образец *O* в виде диска надет на стеклянный стержень мешалки (по Эвансу)



Фиг. 247. Прибор для испытания при усиленной аэрации (Акимов)

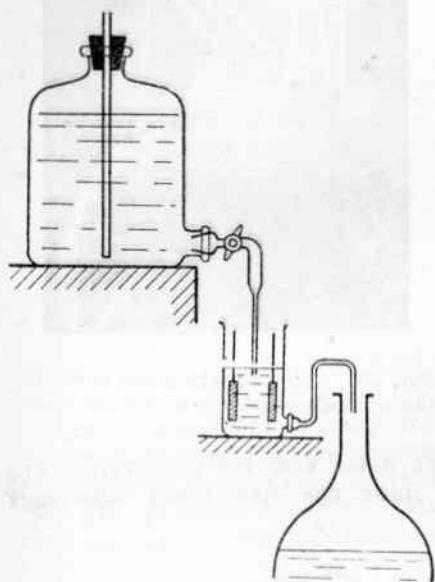
В этом случае, как мы знаем, часто процесс идет быстрее по ватерлинии и можно получить результаты испытания скорее, чем для полностью погруженного образца [8]. Простой метод открытого стакана допускает использование сравнительно простых способов ускорения испытания, не изменяющих существенно характера коррозионного процесса.

Одним из наиболее доступных способов ускорения испытания является перемешивание раствора (фиг. 240, Г). Перемешивание способствует отводу от поверхности металла продуктов коррозии и подводу свежего раствора [6]. Кроме того, если процесс идет с кислородной деполяризацией, перемешивание облегчает диффузию кислорода к катодным участкам поверхности. Хорошие результаты часто дает применение трубчатой (фиг. 245) или эксцентрической (фиг. 246) мешалки. Перемешивание можно соединить с усиленным обогащением раствора кислородом путем продувки раствора воздухом или кислородом (фиг. 240, Д). В этом случае ускорение коррозии происходит как за счет добавочного перемешивания жидкости пузырьками газа, так и за счет аэрации раствора. Если нежелательно применять бомбу с сжатым газом или нагнетательную помпу, можно проводить аэрацию с помощью обыкновенного разрежательного водоструйного насоса (фиг. 247).

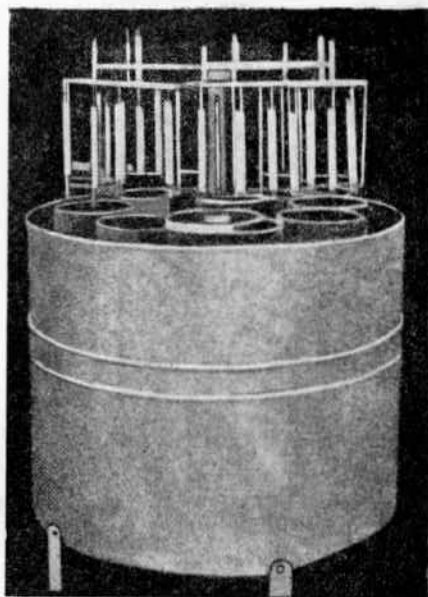
Для контроля количества подаваемого в прибор воздуха можно трубку, подводящую воздух к фильтру Шотта, соединить с простым, заранее прокалброванным реометром. Фильтр Шотта не должен быть очень плотным, так как газу придется преодолевать большое сопротивление, и слишком слабым, так как, в этом случае получаются весьма крупные пузыри. Если добавить к раствору каплю поверхностно-активного вещества (например, уксусно-эти-

лового эфира), то пузыри получаются очень мелкими, и аэрируемая жидкость принимает вид молока. В случае энергичных реагентов иногда желательно обновлять постепенно жидкость, т. е. устроить через сосуд непрерывный медленный ток жидкости. Такая установка изображена на фиг. 248. Если коррозия идет с образованием только растворимых продуктов коррозии, то в качестве показателя коррозии удобно использовать результаты анализа проб отходящего раствора.

Значительное ускорение испытания во многих случаях получается при переменных условиях коррозии, когда некоторое время образец находится



Фиг. 248. Прибор для испытания при обновлении раствора (Акимов)

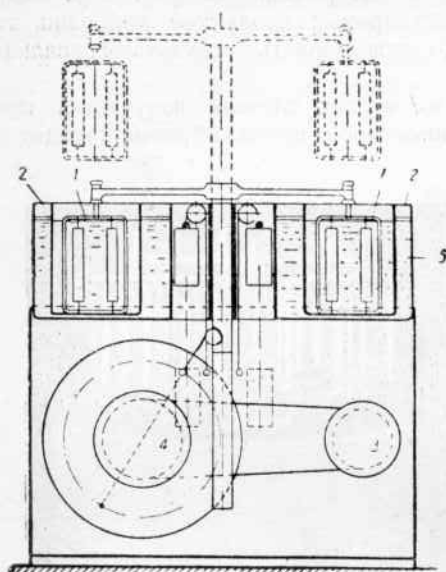


Фиг. 249. Аппарат DVL для испытания в переменной среде (внешний вид)

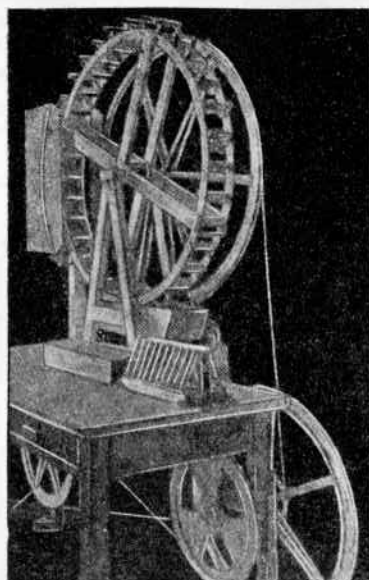
в растворе, а затем извлекается на воздух, и коррозия идет в пленке влаги (фиг. 240, В). Коррозия алюминиевых сплавов при таком испытании идет в несколько раз быстрее, чем при полном погружении [8]. Ускорение коррозии при переменном погружении достигается, во-первых, за счет более энергичного подвода кислорода к образцу через пленку влаги во время пребывания его на воздухе, а также, вероятно, и за счет разрушения пленки продуктов коррозии при перемене условий. В настоящее время принцип переменного погружения используется в ряде различных аппаратов, причем погружение и извлечение образца автоматизированы. Примером такой установки служит установка DVL, изображенная на фиг. 249 и 250.

Можно достигнуть автоматического переменного погружения и извлечения из жидкости и при помощи более простой установки, часто называемой колесом Гарднера (фиг. 251 и 252). Нагревательное устройство применяется здесь для того, чтобы образцы совершенно высохли и несколько даже подогревались перед погружением. В некоторых случаях это дает более энергичное растрескивание пленки продуктов коррозии и, следовательно, большее ускорение коррозии. Аппараты, построенные на принципе колеса, понятно, не требуют специальной автоматики для включения и выключения моторчика, поднимающего образцы из жидкости.

Время пребывания образцов в жидкости и на воздухе, вообще говоря, различно в разных лабораториях. Часто соотношение это выбирается в пределах 1:2 до 1:10.

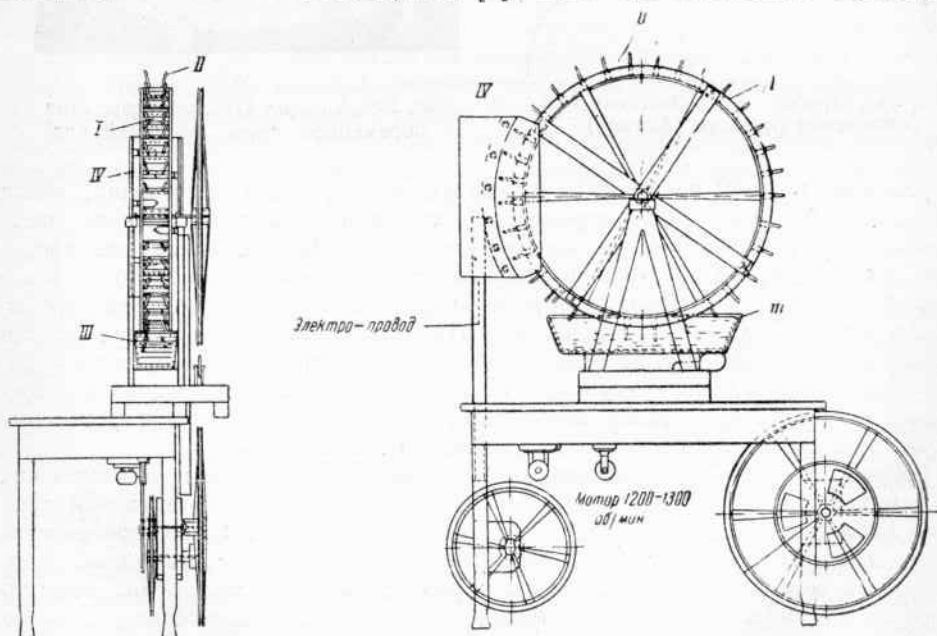


Фиг. 250. Аппарат DVL для испытания в переменной среде (схема)



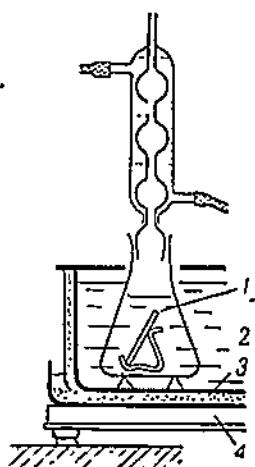
Фиг. 251. Аппарат ВИАМ для испытания в переменной среде (общий вид)

Простое испытание в открытых стаканах имеет еще тот недостаток, что температура никак не регулируется [7]. Даже при проведении испытания



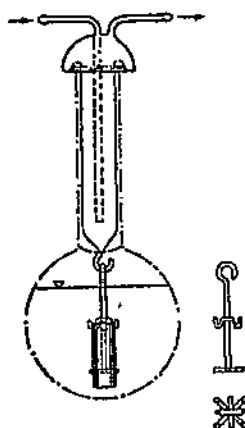
Фиг. 252. Аппарат ВИАМ для испытания в переменной среде (сборочный чертеж). (Акимов)

в самых примитивных условиях необходимо хотя бы измерять температуру и отмечать ее в протоколе испытаний, так как известно, что многие корро-



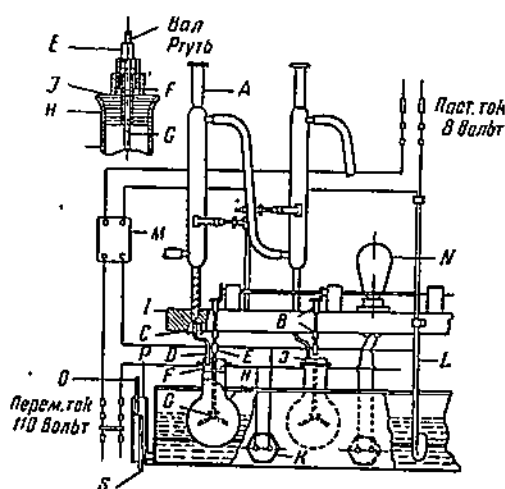
Фиг. 253. Прибор для испытания на коррозию при повышенной температуре

1 — образец, 2 — водяная баня, 3 — песчаная баня, 4 — нагревательная подставка



Фиг. 254. Прибор для
испытания на коррозию
в кипящей жидкости
(Фогель)

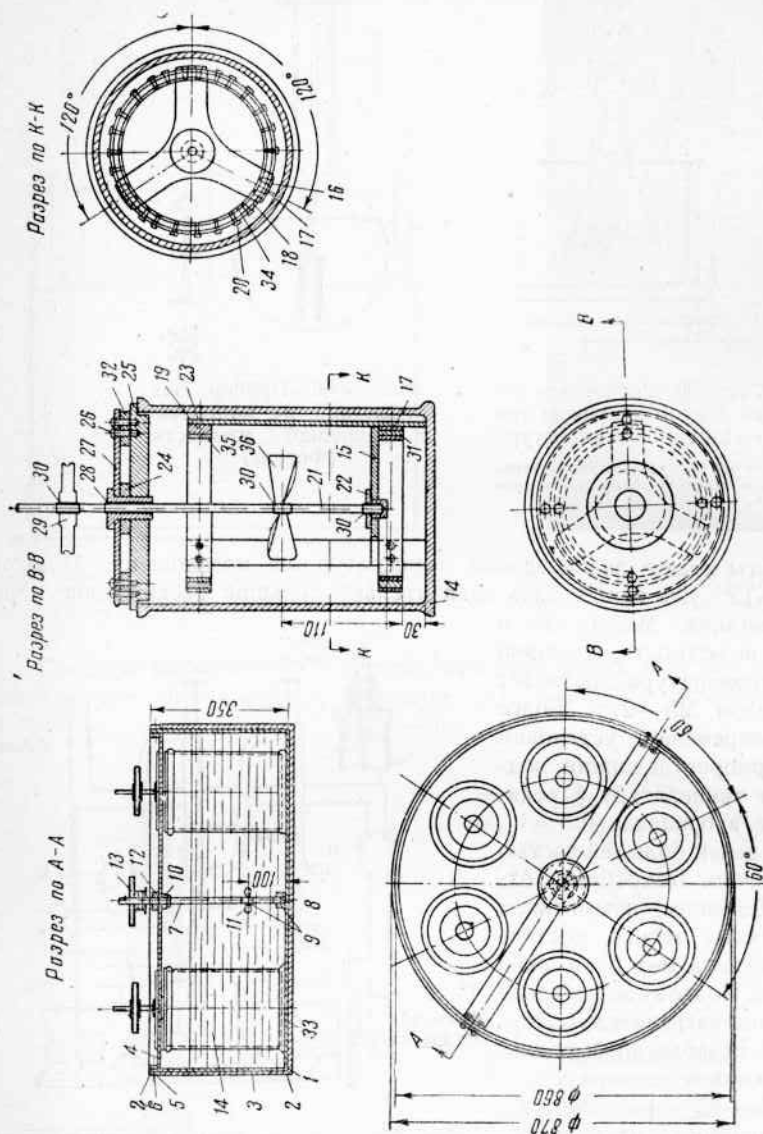
зионные процессы имеют значительный температурный коэффициент. Поэтому разницы в $10-12^{\circ}$ уже может дать сравнительно большое расхождение в результатах испытания. Между тем в нашем климате не редкость, что зимой в помещении температура достигает $12-14^{\circ}$, а летом $25-27^{\circ}$. Более совершенные современные установки снабжаются терморегуляторами, поддерживающими температуру в реакционном сосуде в пределах $0.5-1^{\circ}$, что для наших целей большей частью вполне достаточно. Некоторым (относительно небольшим) повышением температуры также можно достичь ускорения испытания без искажения самого процесса. Поэтому желательно иметь в установке нагреватель (с терморегулятором), позволяющий поднимать и поддерживать температуру в пределах до $35-45^{\circ}$ (фиг. 240, Е). Конечно, в зависимости от цели исследования приходится проводить испытания и при более высоких температурах, вплоть до температуры кипения растворов. Испытания при повышенных температурах производятся на водяной, паровой или песчаной бане с электрическим обогревом. Лучше, если установки снабжены терморегуляторами. При испытаниях при высоких температурах следует позаботиться о поддержании постоянного объема раствора.



Фиг. 255. Аппарат Pratt и Parsons для исследования коррозии в кислотах

А — 30-сантиметровый холодильник Либиха, В — бронзовые подшипники, С — резиновая пробка, Д — стеклянная трубка, Е — резиновая трубка, F — стеклянная ось, G — 500 см³ колба, H — стеклянная мешалка, I — деревянный штатив, K — резиновая пробка, K — никромовый нагреватель, L — ртутнотолуоловый терморегулятор, M — магнитное реле, N — лампочка, Р — устройство для поддержания постоянного уровня

так как в этом случае испарение раствора обыкновенно значительно. Наиболее простым способом является периодическое добавление растворителя до определенного постоянного уровня. Однако лучше пользоваться установками с обратными холодильниками; наиболее простой прибор этого рода изображен на фиг. 253. Если пары жидкости ядовиты или вредны для лабораторного



Фиг. 256. Шпиндельный аппарат ВИАМ (общий вид)

1 — чехол, 2 — кольцо жесткости, 3 — термостат, 4 — перекладина термостата, 5 — гайка, 6 — болт, 7 — шпиндель, 8 — подпятник, 9 — прокладка, 10 — гайка, 11 — лопасть мешалки, 12 — втулка, 13 — шкив центральной мешалки, 14 — банка, 15 — крестовина, 16 — винт, 17 — лопастная стойка, 18 — кольцо внешнее нижнее, 19 — кольцо внешнее верхнее, 20 — винт, 21 — шпиндель, 22 — подпятник, 23 — винт, 24 — прокладка, 25 — крышка, 26 — винт, 27 — диск, 28 — втулка, 29 — шкив, 30 — прокладка, 31 — прокладка, 32 — прокладка, 33 — уплотнитель, 34 — кольцо внутреннее нижнее, 35 — кольцо внутреннее верхнее, 36 — лопасть мешалки

оборудования (например, пары кислот), то применение достаточно мощных обратных холодильников становится совершенно необходимым. На фиг. 254 изображен другой прибор для испытания при кипении раствора. На фиг. 255 изображена установка Пратт и Парсонс, состоящая из ряда колб с холодильниками.

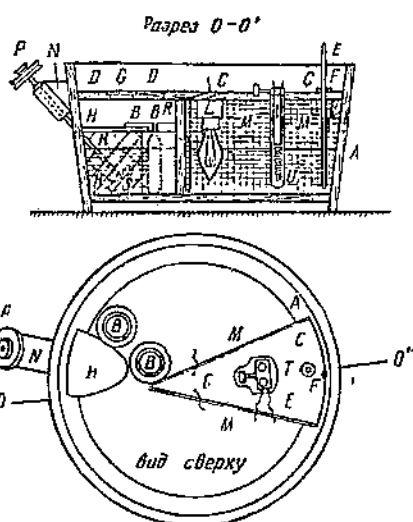
Комбинируя несколько способов допустимого ускорения коррозии (перемешивание, осторожное повышение температуры, аэрация и т. д.), а также помещая всю установку в термостат и максимально механизировав ее, получают установку для испытания, часто называемую в настоящее время шпин-

дельным аппаратом. Один из таких аппаратов, конструкции ВИАМ, изображен на фиг. 256. Аппарат американского бюро стандартов изображен на фиг. 257. В настоящее время существует много разнообразных конструкций этого рода аппаратов.

§ 3. Метод испытания в потоке жидкости

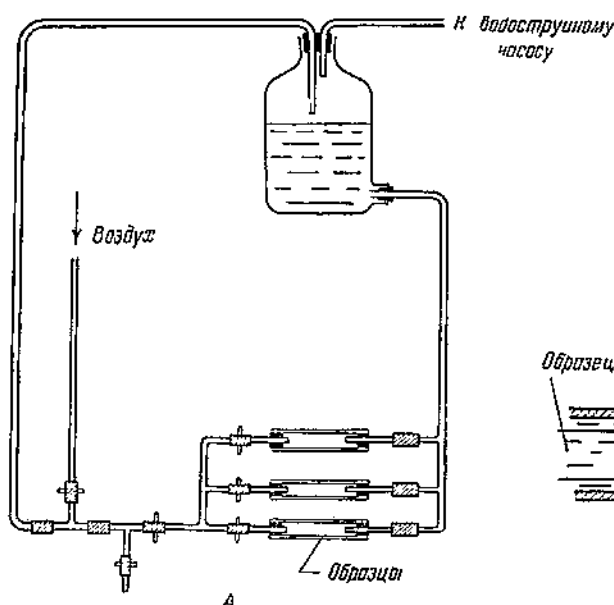
В практических условиях (например, в трубах) материал иногда работает при условии установившегося потока жидкости.

Таким образом возникнет и в лабораторных условиях необходимость воспроизвести эти условия. Один из наиболее простых приборов этого рода изображен на фиг. 258, А. Ток жидкости создается здесь за счет действия обычного разряжающего водоструйного насоса, что очень удобно, так как часто лаборатория не располагает специальными насосами (9). В качестве образца здесь может быть применен отрезок трубки. Обычные плоские или цилиндрические образцы также могут испытываться в этом аппарате; их помещают в этом случае в стеклянную трубку, как изображено на фиг. 258, Б. В одном аппарате сразу можно испытывать несколько образцов, если только не бояться влияния



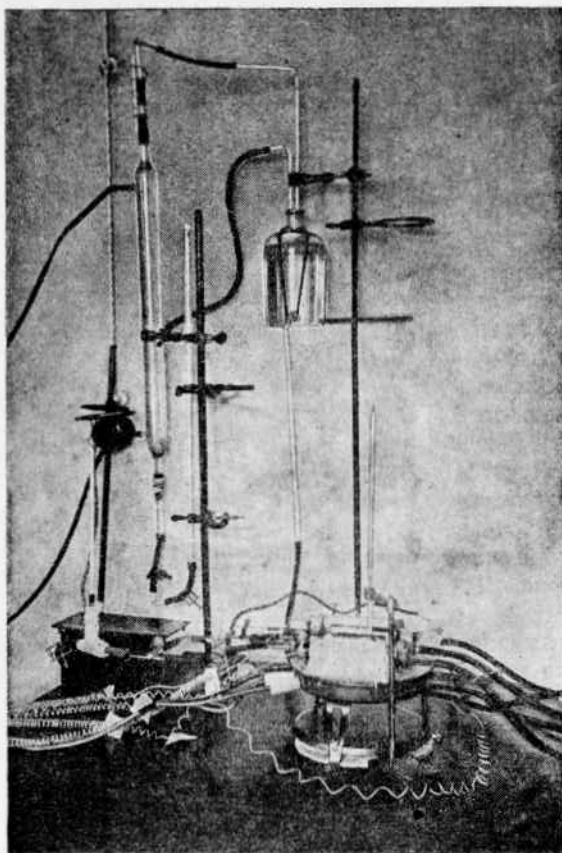
Фиг. 257. Аппарат Бюро Стандартов США

А — бак деревянный, В — сосуды, содержащие раствор, С — деревянная крышка, Д — съемная часть крышки, Е — термометр, F — пробка, G — стеклянное окошко, H — деревянный борт для удержания сосудов, K — сетка, окружающая мешалку, L — лампа, служащая в качестве нагревателя, M — сетка, защищающая лампу, термометр и терморегулятор, N — суппорт мешалки, P — шкив, R — деревянная стойка, S — мешалка, T — терморегулятор, U — стеклянная пробирка, наполненная глицерином.

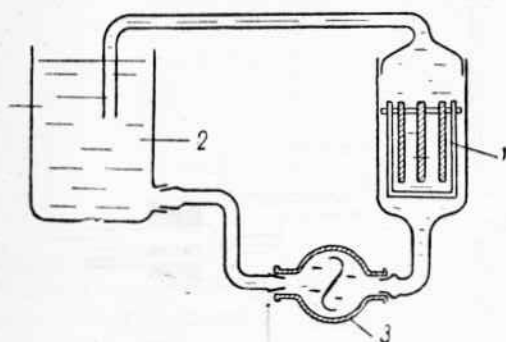


Фиг. 258. Прибор для определения скорости коррозии в токе раствора (с аэрацией) (Акимов и Шамин)

продуктов коррозии одних образцов на другие, так как продукты коррозии по выходе из трубок с потоком жидкости смываются.



Фиг. 259. Прибор для исследования коррозии в токе жидкости при повышенных температурах (Акимов и Шамин)



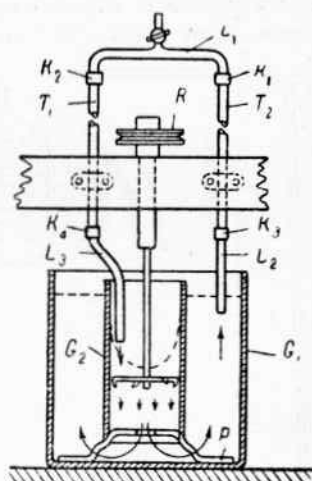
Фиг. 260. Прибор для определения скорости коррозии в потоке кислоты

1 — образцы, 2 — бак, 3 — керамический насос

Схема аппарата для испытания в потоке раствора кислоты изображена на фиг. 260. Конечно, в этом случае весь прибор следует делать из стекла и

Следует отметить, что в аппарате, изображенном на фиг. 258, А, происходит непрерывная аэрация жидкости за счет того, что из трубки воздух пузырьками попадает в жидкость и вместе с жидкостью выбрасывается в сосуд, где создается пониженное давление. При изучении коррозии в нейтральных или слабокислых растворах это может быть желательно, так как ускорение коррозии получается без изменения характера самого процесса.

Скорость движения раствора можно регулировать, усиливая или уменьшая работу водоструйного насоса с помощью водопроводного крана. Если поместить трубки в песчаную баню, то можно производить испытания и при повышенных температурах (фиг. 259). Был также сконструирован аналогичный аппарат, но с водоструйным нагнетающим насосом.



Фиг. 261. Прибор для испытания трубчатых образцов в потоке жидкости (по Шикорру. Масштаб 1:5)

T_1, T_2 — образцы, L_1, L_2, L_3 — стеклянные трубки, K_1, K_2 — отрезки каучуковой трубки, G_1 — внешний сосуд, G_2 — внутренний цилиндр, R — мешалка, P — подставка для цилиндра G_2 . Стрелка показывает движение раствора. Уровень раствора показан пунктиром

керамики. Соединения между разными частями аппарата должны быть на шлифах или с применением специальных кислотоупорных замазков.

Еще одна простая конструкция прибора для создания тока жидкости целиком из стекла изображена на фиг. 261. Прибор этот пригоден для испытания главным образом трубчатых образцов.

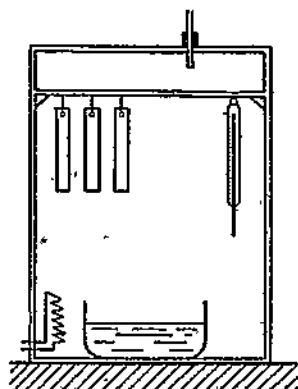
§ 4. Метод влажной камеры

Метод испытания во влажной камере или в камере с обрызгиванием получил довольно широкое распространение. Сущность этого метода в его современном виде состоит в том, что образцы непрерывно или с перерывами обрызгиваются из пульверизатора коррозионным раствором. Таким образом на образце создается более или менее толстая пленка влаги, в которой и развиваются коррозионные процессы. Камера за счет неплотностей в дверце или при помощи специальных отверстий сообщается с внешней атмосферой. Поэтому образцы медленно высыхают, но влажная пленка снова возобновляется вследствие пульверизации. Воздух имеет свободный доступ в камеру и таким образом концентрация кислорода в газовой фазе практически не изменяется во все время испытания. Известным достоинством метода является возможность производить испытания значительного числа образцов одновременно. Сначала предполагалось, что создание влажной пленки на образце путем пульверизации раствора позволит полностью воспроизвести условия естественной атмосферной коррозии и в то же время ускорить испытание за счет повышения температуры и соответствующего раствора. Однако дальнейшие исследования показали, что атмосферная коррозия в разных местах протекает вообще с разной скоростью и что не существует атмосферной коррозии вообще, а только в связи с конкретными условиями в данной местности (влажность, количество осадков, температура, состав осадков и т. д.). Кроме того, оказалось, что произвольный выбор состава пульверизируемой жидкости, конечно, может сильно менять не только скорость процесса коррозии, но и самый характер процесса и его распределение на поверхности образцов.

Тем не менее по своей природе испытание во влажной камере ближе к условиям естественной атмосферной коррозии, чем многие другие методы лабораторных испытаний. Действительно, здесь процесс коррозии идет в относительно тонкой пленке влаги, содержащей некоторое количество тех или иных коррозионно-активных веществ (обычно хлориды, сульфаты или серная кислота); кислород воздуха здесь, так же как и в случае атмосферной коррозии, легко достигает поверхности металла, преодолевая лишь сопротивление тонкой пленки влаги; поэтому продукты коррозии образуются в непосредственном контакте с металлом и обычно длительное время удерживаются на поверхности металла.

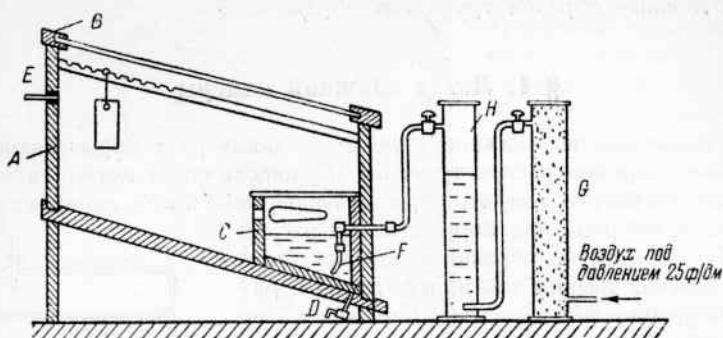
Существует довольно много разновидностей этого метода как по аппаратурному оформлению, так и по методике проведения испытаний.

Наиболее примитивным является прибор, изображенный на фиг. 262. Здесь образцы просто помещаются над водой, т. е. в атмосфере, насыщенной водяными парами. Обычно для ускорения испытания повышают температуру до 30—40° при помощи небольшой спирали, нагреваемой током, или же



Фиг. 262. Простейший тип влажной камеры (схематически)

сильной электрической лампы, помещаемой в камере. Были попытки проводить подобного рода опыты, заменяя воду концентрированной (дымящей) соляной или азотной кислотой. Такого рода испытания, конечно, не могут иметь сколько-

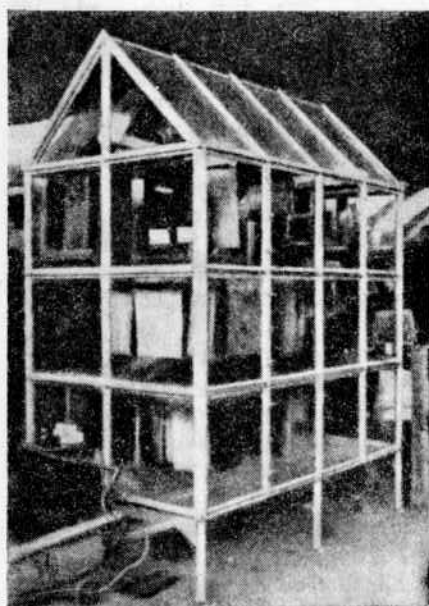


Фиг. 263. Влажная камера конструкции американского воздушного флота

А — стенки камеры (дерево), В — верхняя застекленная крышка, С — камера для жидкости, D — спусковой кран, E — отверстие для сообщения с внешней атмосферой, F — пульверизатор, H — колонка с водой, G — колонка с древесной шерстью для очистки воздуха

нибудь широкого применения, так как здесь создаются специфические условия, ни в какой мере не сравнимые с обычными условиями атмосферной коррозии.

Одна из довольно распространенных современных конструкций влажной камеры схематически изображена на фиг. 263 (американский воздушный флот) (10).



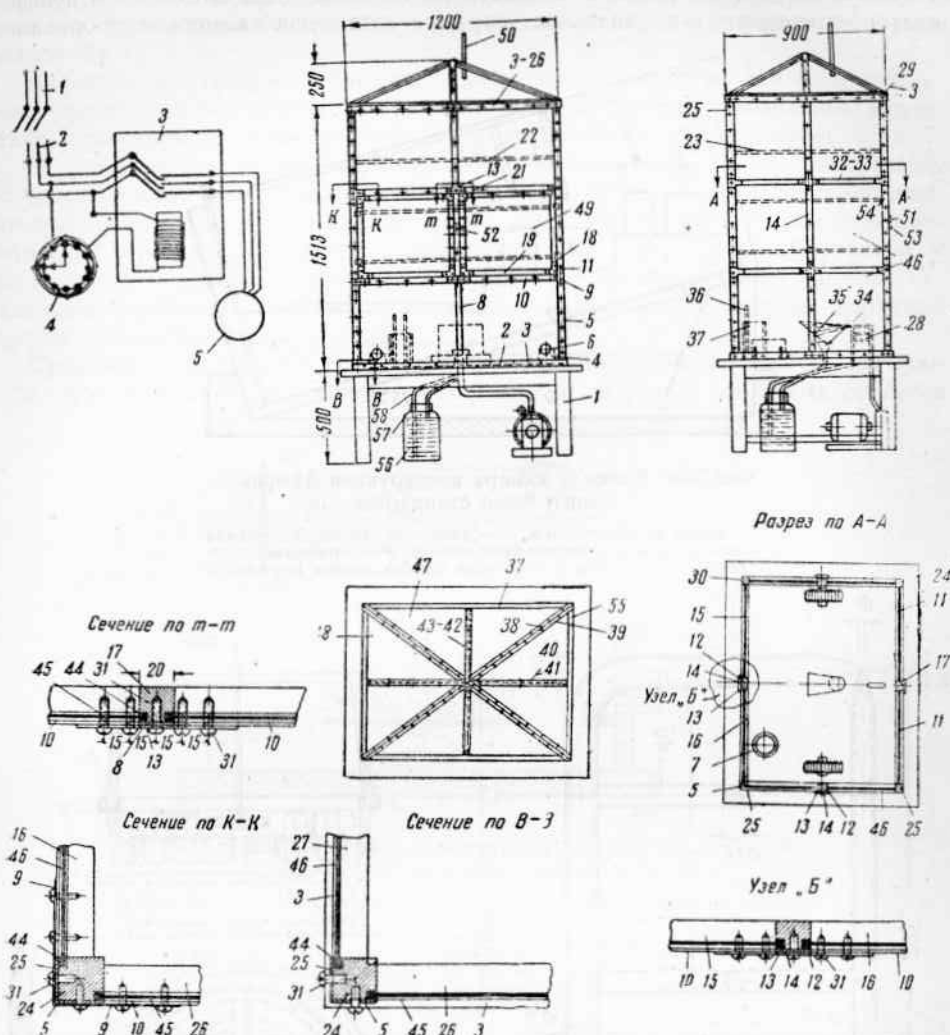
Фиг. 264. Влажная камера DVL

Деревянная камера А закрывается сверху крышкой с толстым стеклом В; деревянный сосуд для раствора С имеет прорезы спереди и сбоков для выхода пульверизованного раствора в камеру. Камера имеет сток D и отверстие E для сообщения с внешней атмосферой. Распыливание раствора производится при помощи пульверизатора F. Сжатый воздух пульверизации поступает сначала в колонку G, наполненную деревянной или асбестовой шерстью для освобождения от пыли, и проходит через воду в колонке H. Образцы подвешиваются к деревянным рейкам или помещаются на подставках в левой половине камеры. Эта камера позволяет помещать также небольшой проволочный нагреватель для поддержания нужной температуры. Иногда камеру помещают в специальную небольшую комнату, усиленно отапливаемую так, чтобы поддерживать температуру 30 — 35°.

На фиг. 264 изображены камеры DVL [3], а на фиг. 265 — камера конструкции коррозионной лаборатории ВИАМ.

В качестве материала для камеры большей частью применяется стекло, дерево, листовой плакированный дуралюмин или листовой марганцевистый алюминий с последующей окраской.

Часто камера делается наклонной для лучшего стока конденсирующейся воды и предотвращения попадания собирающихся крупных капель на образцы.

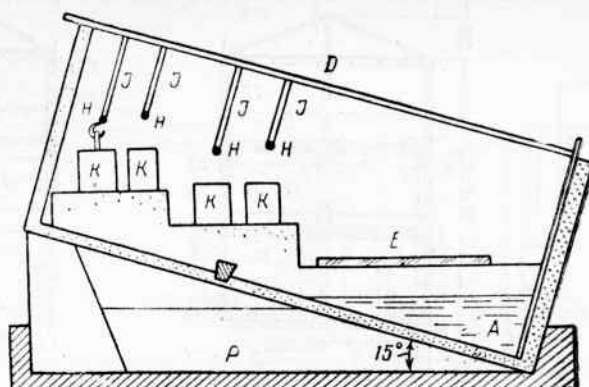


1 — стол, 2 — дно, 3 — рама, 4 — стойка нагревателя, 5 — планка вертикальная угловая, 6 — нагреватель, 7 — стойка психометра, 8 — планка вертикальная передняя, 9 — полукрест, 10, 11 — планка горизонтальная передняя, 12 — планка вертикальная задняя и боковая, 13 — крест, 14 — планка вертикальная задняя и боковая, 15, 16 — планка горизонтальная задняя, 17 — планка вертикальная передняя, 18 — планка дверки вертикальная, 19 — планка дверки горизонтальная, 20 — рама дверки, 21 — уголок, 22, 23 — перекладина боковая, 24 — планка вертикальная угловая передняя, 25 — планка вертикальная угловая, 26 — планка, 27 — планка горизонтальная нижняя боковая, 28 — распылитель, 29 — планка горизонтальная верхняя боковая, 30 — планка вертикальная угловая задняя, 31 — винт, 32, 33 — планка горизонтальная средняя боковая, 34 — воронка, 35 — щит, 36 — психометр, 37 — 43 — планка, 44 — прокладка, 45 — стекло окон, 46 — стекло боковое, 47, 48 — стекло потолка, 49 — стекло дверки, 50 — термометр, 51 — ушко, 52 — задвижка, 53 — кнопка, 54 — петля, 55 — планка, 56 — бутылка, 57 — пробка, 58 — трубка

На фиг. 266 изображена камера, изготовленная из цемента, конструкции Американского бюро стандартов (1).

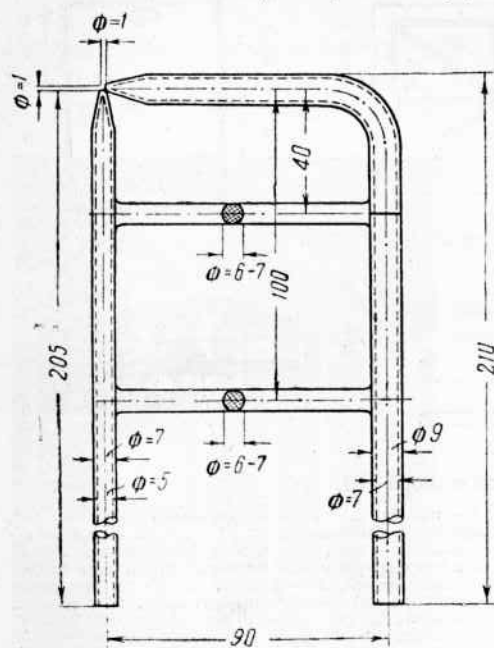
Существенной частью всякой камеры является пульверизатор, который должен работать достаточно постоянно и давать хорошее распыление. Обычно материалом для пульверизаторов служит стекло или монель-металл. При употреблении монель-металла можно работать с большими давлениями воздуха, так как стеклянные пульверизаторы обычно разрываются при давлении выше

30 фут/дюйм². При любой конструкции камеры струя распыленной жидкости из пульверизатора не должна попадать на образцы. Для этого либо пульверизатор помещают в специальное закрытое отделение камеры с прорезами,



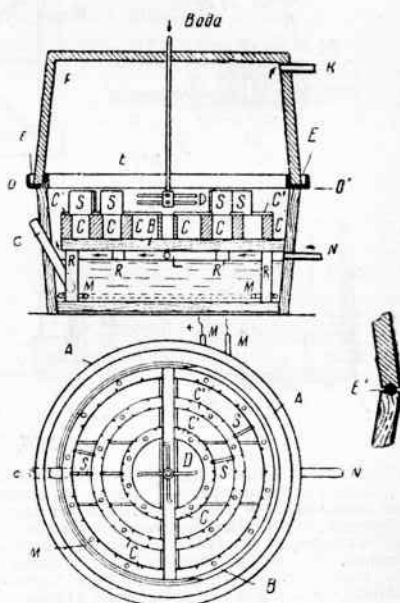
Фиг. 266. Влажная камера конструкции Американского бюро стандартов

А—место пульверизатора, Е—защитное стекло, D—верхняя съемная крышка из толстого стекла, P—деревянная подставка, K—образцы, I—прорезы для стеклянных прутков H



Фиг. 267. Схема стеклянного пульверизатора

либо перед соплом пульверизатора на расстоянии 150—200 мм устанавливают под углом 45° стеклянную пластинку. Иногда в камере для большей равномерности распределения водяной пыли помещают вентилятор, включаемый на время действия пульверизатора.



Фиг. 268. Камера Американского бюро стандартов без пульверизатора

А—деревянный бак, В—деревянная платформа, покрытая цинком, С—стойка для образцов, D—вращающийся спрейер, Е—водяной затвор или E'—затвор на резине, F—крышка, G—пробирка с глицерином для термостата, L—слив, K—газоотвод, N—спуск газа, M—латунная трубка для нагревания

Примечание. Все деревянные детали за исключением В покрыты лаком

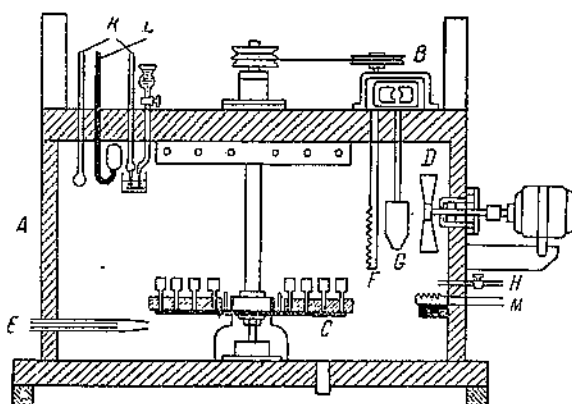
Конструкция стеклянного пульверизатора приведена на фиг. 267.

На фиг. 268 изображена конструкция камеры без пульверизатора. Вместо него для обрызгивания служит спрейер, вращающийся по принципу сегнерова колеса (1).

Дальнейшее усовершенствование камер состояло в том, что были применены автоматический контроль температуры и автоматика приведения в действие и выключения пульверизатора (при прерывистом обрызгивании).

В одной из последних конструкций для получения более однородных результатов было также предложено непрерывное круговое движение образцов. Конструкция этого типа изображена на фиг. 269. Камера показала исключительно хорошие результаты. Температура поддерживалась постоянной в пределах $0.5-2^{\circ}$. Число оборотов карусели с образцами 65—70 в час. Увлажнение возможно и с помощью форсунок и с помощью системы дырчатых трубок. Расход раствора — около 10 л. в час.

Существуют два способа испытания во влажной камере. При первом способе пульверизация происходит непрерывно и образец все время остается



Фиг. 269. Влажная камера конструкции Афанасьева (Днепропетровский металлургический институт)

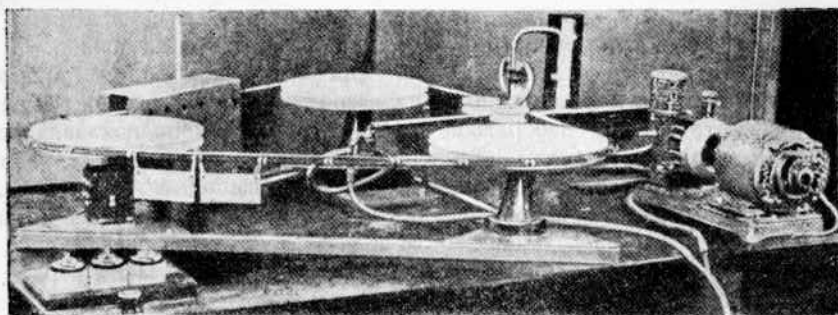
A — камера из парафинированного дерева (задняя стенка — стеклянная глухая; передняя стенка — стеклянная, на резиновой прокладке, прижимается винтом), B — патефонный электромотор, C — вращающаяся подставка с образцами, D — вентилятор, E — батарея форсунок (8 штук), F — никромовый нагреватель, G — ламповый нагреватель, H — трубка для ввода газов, K — психрометр Августа, L — термометр, M — зажигатель (для получения SO_2)

влажным. Второй способ предусматривает прерывистую пульверизацию образцов, так как в естественных условиях при атмосферной коррозии поверхность металла периодически смачивается выпадающими осадками и высыхает. При периодической пульверизации также имеются различные режимы работы камеры. В одних лабораториях (например, Алюминиевая компания Америки) пульверизатор обычно работает 16 час. и выключается на день. В других пульверизатор включают 2—3 раза на относительно непродолжительное время (15—30 мин.). Наконец, применяется методика частого включения пульверизатора на короткие промежутки времени (30 сек. через каждые 15 мин.). В настоящее время трудно сказать, какому методу следует отдать предпочтение. При редком и продолжительном включении пульверизатора нет нужды в применении сравнительно сложных автоматических устройств.

Растворы, распыляемые пульверизатором, также весьма различны в разных лабораториях.

В США часто применяется 20%-ный раствор NaCl ; коррозионная лаборатория ВИАМ пользуется искусственной морской водой. Наконец, в Англии были предложены кислые растворы, особенно для имитации коррозии в

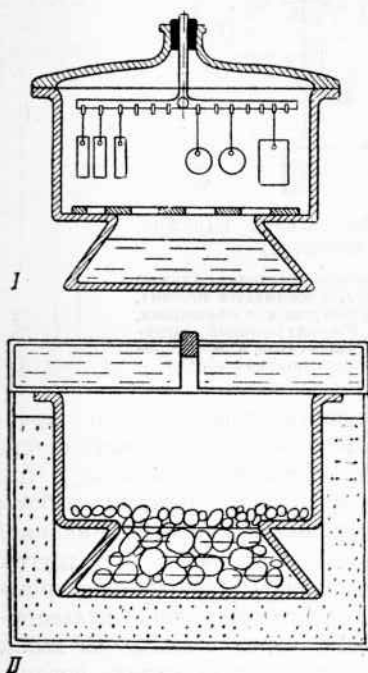
городской атмосфере, в осадках которой имеется серная кислота. Применялись 0.1N, 0.01N, 0.001N растворы H_2SO_4 . Гадсон предложил также растворы смешанных солей, содержащих 4 иона, часто встречающиеся в воздухе ($[NaCl + (NH_4)_2SO_4]$). По имеющимся данным все же наилучшие результаты,



Фиг. 270. Автоматический аппарат для испытания с прерывистым обрызгиванием конструкции Шредера

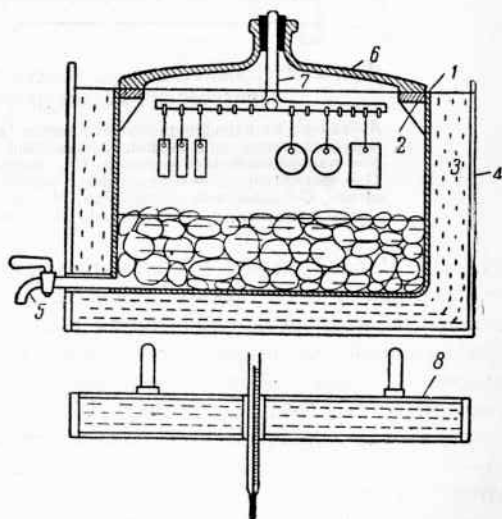
повидимому, дают растворы хлоридов. Температура, при которой проводятся испытания, большею частью лежит в пределах $25-35^\circ$; при более высоких температурах автоматическая регулировка становится затруднительной. Шредер предложил комбинировать испытание во влажной камере с сильным высушиванием вне камеры (лампа) и с обрызгиванием с помощью душа. Установка Шредера изображена на фиг. 270.

Продолжительность испытаний во влажной камере колеблется от 2 час. до 1 года



Фиг. 271. Влажная камера с охлаждением

I — эксикатор, в котором происходит осаждение влаги и коррозионное испытание, II — термостатированный эксикатор со льдом для охлаждения образцов



Фиг. 272. Термос для охлаждения образцов

1 — железный бак, 2 — железный фланец, 3 — теплоизоляция, 4 — деревянный ящик, 5 — кран, 6 — крышка эксикатора, 7 — подвеска для образцов, 8 — крышка

и более, в зависимости от материала, цели испытания и применяемых условий.

В последнее время некоторое распространение получили влажные камеры

без распыления. Камера состоит из двух частей — собственно камеры и термоса для охлаждения образцов. Образцы охлаждаются в термосе до 5° и переносятся в камеру с комнатной температурой ($15-20^{\circ}$). Атмосфера камеры насыщена водяными парами, так как на дно камеры налита вода. Тогда на холодных образцах начинается интенсивное осаждение влаги. Испытание ведут таким образом, что охлаждение образцов производят один или два раза в сутки. Простейший тип подобной камеры из двух больших эксикаторов изображен на фиг. 271. Если желательны более жесткие условия испытания и введение Cl^- -иона, то образцы предварительно смачиваются погружением в раствор следующего состава: 3 ч. NaCl , 3 ч. MgCl_2 , 100 cm^3 воды. Тогда в силу гигроскопичности MgCl_2 влажная пленка дольше удерживается на образцах.

На фиг. 272 изображен термос, изготовленный из железного бака. Железный флянец 2 подогнан по размерам к борту эксикатора, так что влажной камерой опять служит большой эксикатор.

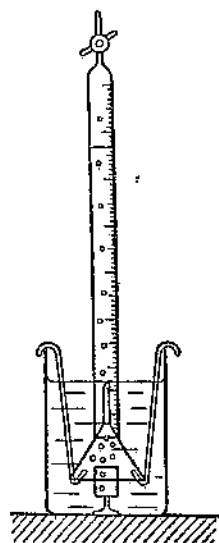
§ 5. Объемные методы

Объемные методы, как уже было сказано, обладают значительно большей точностью, чем весовые. К сожалению, применение их ограничено главным образом процессами, идущими преимущественно по какой-либо одной схеме, т. е. либо с выделением водорода, либо с поглощением кислорода. Если наряду с основным процессом деполяризации — поглощением кислорода — идет и некоторое выделение водорода, то усложнение аппаратуры позволяет все же использовать объемный метод. В случае процесса с выделением водорода, сопровождаемого в заметной степени поглощением кислорода (или вообще расходом какого-либо окислителя), объемный метод применять нельзя, так как ошибки за счет не учитываемого методом процесса окисления становятся неопределенными и могут оказаться значительными.

Остановимся сначала на методах с измерением объема выделяющегося водорода. Наиболее простой и широко распространенный прибор изображен на фиг. 273. Такой прибор особенно часто употребляется при испытании магниевых сплавов в солевых растворах. Неизбежные ошибки возникают при пользовании этим прибором за счет неопределенности „начального момента“. В наполненный раствором прибор приходится быстро вводить при помощи щипцов (изолированных) или приспособления из стекла подготовленный образец. Так как это требует некоторого времени, то собственно начало действия раствора на металл получается неопределенным. Впрочем при обычных испытаниях это обстоятельство играет весьма малую роль, и с ним можно не считаться. Навык в обращении с прибором позволяет сократить время ввода образца до нескольких секунд и „нулевую точку“ считать через 10 сек. для всех испытаний, чтобы иметь во всяком случае идентичное начало опыта. Измерение объема выделяющегося водорода производится с помощью обычной газовой бюретки и воронки или бюретки с раструбом, или специальной бюретки, имеющей две ступени (фиг. 274). Вначале отсчеты производят чаще, а затем реже. Можно, например, рекомендовать, такой ряд:

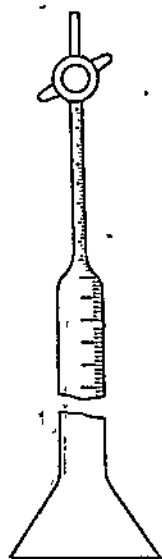
10 сек. (условный нуль); 0.5 мин.; 1 мин.; 2 мин.; 5 мин.; 10 мин.; 30 мин.; 1 час; 2 часа; 5 час.; 10 час.; 24 часа; 48 час.

Только при очень тщательных работах приходится приводить объем газа к постоянной температуре (например, 0°) и постоянному давлению (760 мм);

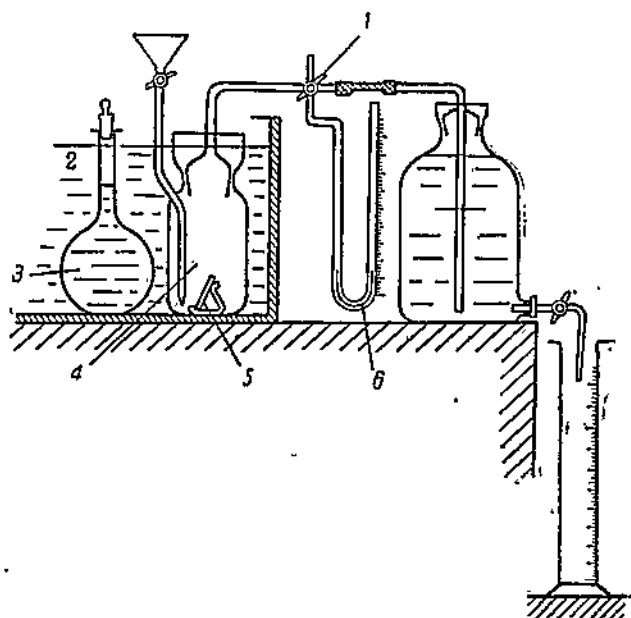


Фиг. 273. Обычный прибор для определения скорости коррозии по количеству выделяющегося водорода

вычисление этой поправки излагается в руководствах по физико-химической технике измерения и по газовому анализу. Контроль и запись температуры совершенно необходимы при всех работах этого рода. Регулировка температуры в случае применения приведенного прибора затруднительна, так как бюретки должны все равно выходить из термостата. В случаях, когда необходимо производить испытания при повышенной температуре и особенно при постоянной температуре, следует применять другой тип прибора, в котором реакционное пространство отделено от устройства, служащего для измерения объема газа. Подобного рода прибор изображен на фиг. 275. Здесь уже легко поместить реакционный сосуд в термостат и поддерживать требуемую температуру. Следует иметь в виду, что при открывании трехходового крана должно вылиться из носика некоторое количество воды. Это количество опре-



Фиг. 274. Бюретка специального типа (Акимов)



Фиг. 275. Прибор для определения скорости коррозии по количеству выделяющегося водорода с термостатическим контролем (Розенфельд и Акимов)

1 — трехходовой кран, 2 — термостат, 3 — колба с раствором, 4 — реакционный сосуд, 5 — образец, 6 — манометр

деляется для каждой данной установки рядом холостых опытов и затем учитывается в виде поправки к измеренным объемам газа. Чувствительный манометр используется для очень медленных процессов или для начальных стадий, если процесс имеет период индукции, который хотя бы точно отметить на кривой. При пользовании манометром трехходовой кран ставят в такое положение, когда система для измерения большого объема газа отъединена от реакционного пространства, а манометр включен. Как только манометр становится слишком чувствительным для достигнутой скорости процесса, поворотом трехходового крана включают систему для измерения большого объема газа и выключают манометр. Чувствительность манометра тем выше, чем тоньше его трубка. Для очень медленных процессов употребляют трубку диаметром 0.2—0.5 мм. В особых случаях установку делают еще более сложной, предусматривая возможность предварительного кипячения раствора для удаления растворенных газов и заполнения всего прибора водородом. В этом случае жидкость подают в реакционный сосуд из другого сосуда давлением водорода.

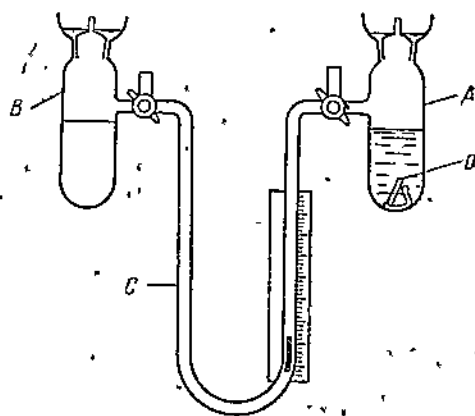
Иногда для специальных работ употребляется прибор, состоящий только из реакционного сосуда и манометра. Жидкостью в манометре обычно служит подкрашенная вода. При пользовании манометром совершенно необходим тщательный термостатический контроль. При особенно точных работах, когда требуется высокая чувствительность манометра, необходимо и реакционный сосуд и манометр почти полностью погрузить в специальный термостат с боковой стеклянной стенкой, чтобы удобно было производить отсчет.

Простой расчет показывает, что чувствительность объемного метода совершенно недостижима для весового метода, даже при пользовании бюреткой, не говоря уже о чувствительном манометре. Пусть диаметр бюретки 10 мм и отсчет от условного нуля 1 мм. Тогда объем газа будет около 7.8 мм^3 . Это соответствует переходу в раствор 0.00023 мг цинка. Если внутренний диаметр трубки манометра 0.5 мм и отсчет 3 мм, то объем газа будет равен 0.2 мм^3 . Это соответствует переходу в раствор только 0.00005 мг цинка.

Большим достоинством объемного метода, кроме огромной чувствительности, является также, во-первых, возможность получить всю кривую коррозии — время от одного образца и, во-вторых, — отсутствие необходимости снимать или, наоборот, собирать продукты коррозии, как при весовых методах.

Простой прибор для определения скорости коррозии по количеству израсходованного в процессе коррозии кислорода изображен на фиг. 276. Здесь два одинакового объема сосуда соединены манометрической трубкой [12]. В оба сосуда наливают коррозионный раствор, но образец помещают только в один сосуд; при этом трехходовой кран становится в такое положение, что сообщение с атмосферой прекращается. Кислород поглощается в реакционном сосуде (кислородная деполяризация), и столбик подкрашенного раствора в соответствующем колене станет подниматься. Два сосуда дают возможность исключить ошибки от температурных колебаний, так как при одинаковом объеме сосудов изменения объема воздуха при изменении температуры будут одинаковыми в каждом сосуде и соответственно влияние их на столбик жидкости в манометре будет взаимно уничтожаться. Чувствительность прибора зависит от диаметра манометрической трубки. Обычно даже для медленных процессов достаточно трубка диаметром в 2—3 мм. При несоответствии скорости процесса и диаметра трубки либо показания будут слишком малы, либо слишком часто придется открывать краны сосудов для восстановления атмосферного давления. Конечно, и пространство, заполненное воздухом, над раствором не должно быть слишком малым, чтобы запас кислорода в приборе был достаточным на некоторое время.

Даже для медленных процессов рекомендуется открывать краны не реже одного раза в сутки, чтобы количество кислорода в атмосфере над раствором не падало слишком низко, так как в противном случае опыт будет идти при переменных условиях. Вообще количество кислорода в атмосфере над раствором не должно падать более чем на 10—20%, что легко рассчитать, зная содержание кислорода в воздухе, скорость подъема показателя в манометре, диаметр трубки манометра и объем воздуха над раствором.



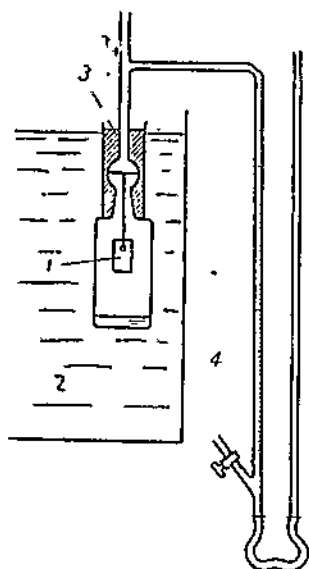
Фиг. 276. Схема прибора для определения скорости коррозии по объему поглощенного кислорода (Акимов и Розенфельд).

A — реакционный сосуд с образцом, B — компенсирующий сосуд, C — манометр.

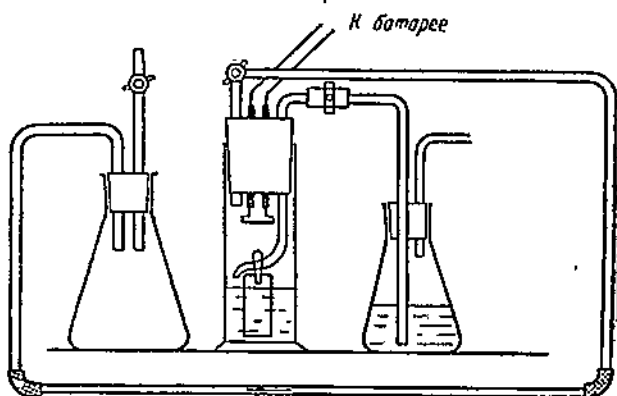
Оригинальный прибор Бенгоу [11] состоял только из одного сосуда и манометра. Поэтому весь прибор приходилось погружать в термостат.

Детальные чертежи этого прибора даны в работах Бенгоу и его сотрудников. Пальмаер применил метод поглощения кислорода и для изучения атмосферной коррозии железа. Его установка изображена на фиг. 277.

Если наряду с поглощением кислорода идет и выделение небольшого количества водорода (как например в случаях коррозии алюминия и железа в нейтральных растворах), то получаются ошибки от неучтенного количества водорода. Эти ошибки, однако, можно учесть, вводя следующее дополнение в аппаратуру. На фиг. 278 изображен прибор с горизонтальным манометром, применяемый Эвансом и Хором. Этот прибор в верхней части реак-



Фиг. 277. Прибор Пальмаера
1—образец, 2—термостат, 3—ртутный затвор, 4—манометр



Фиг. 278. Установка Эванса и Хора для определения скорости коррозии по количеству поглощенного кислорода с поправкой на объем выделившегося водорода

ционного сосуда снабжен впаянной платиновой проволокой; тогда, присоединяя проволочку к аккумуляторной батарее, можно быстро ее накаливать. При этом выделившийся водород сгорит в воду. Если обозначим v_{O_2} количество поглощенного кислорода (за время t), v_{H_2} — количество выделенного водорода, то показания манометра (до сжигания водорода) будут соответствовать:

$$v_{O_2} - v_{H_2} = x_1. \quad (135)$$

При сгорании водорода израсходуется не только водород, но и половинный объем кислорода, т. е. после сжигания водорода показания манометра будут соответствовать:

$$v_{O_2} + 0.5v_{H_2} = x_2. \quad (136)$$

Тогда количество поглощенного в процессе коррозии кислорода v_{O_2} можно вычислить из двух показаний манометра x_1 и x_2 :

$$v_{O_2} = [x_1 + 0.66(x_2 - x_1)]. \quad (137)$$

Конечно, второе измерение по манометру нужно производить лишь после охлаждения сосуда и достижения им комнатной температуры, так как накал проволоки и сжигание водорода несколько нагревают газ. Очень важно быстро производить нагрев и следить за тем, чтобы при нагреве газа жидкость в манометре не была выброшена.

Сказанное выше о чувствительности метода вполне применимо и для метода измерения поглощенного кислорода.

Результаты объемных измерений как для выделения водорода, так и для поглощения кислорода выражаются обычно в виде графика коррозии — время. Рекомендуется в нижней части этого графика строить кривую скорость коррозии — время.

При пользовании объемными методами очень важно, чтобы аппаратура была совершенно чистой; поэтому пропаривание и многократная промывка стеклянных частей прибора совершенно необходимы. Иначе мелкие пузырьки водорода будут прилипать к воронке и вызовут ошибки.

Очень важно также, чтобы стеклянные краны были высокого качества (их следует делать большего размера, чем обычно). Краны должны быть аккуратно смазаны специальной смазкой для стеклянных кранов. Нужно следить, чтобы смазка не могла попасть в жидкость.

Хорошие результаты дают также добавочные ртутные или водяные затворы.

Перемешивание жидкости при пользовании объемными методами вообще затруднительно. При энергичных коррозионных процессах перемешивание в образце происходит само собой за счет выделения пузырьков водорода, так что обычно дополнительного перемешивания не требуется. В случае медленных процессов иногда перемешивание нужно. Тогда реакционный сосуд можно соединить с манометром каучуком и приспособить эксцентриковый или какой-либо другой встряхиватель.

§ 6. Испытания образцов в напряженном состоянии

Многие детали машин, вагонов, паровозов, автомобилей, самолетов и т. п. подвергаются коррозионному воздействию со стороны влажного воздуха или воды, неся в то же время некоторую механическую нагрузку.

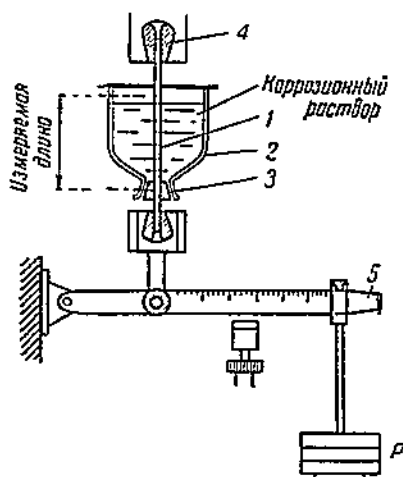
В последние годы эта область коррозионной методики подверглась существенной разработке, и к настоящему времени имеется ряд методов, приспособленных как для исследовательских работ, так и для текущего заводского контроля. Этому способствовало еще и то обстоятельство, что, как показали исследования, многие материалы под напряжением обнаруживают совсем иную коррозионную стойкость, чем в отсутствии напряжений. Так, например, магни́и (сплавы алюминия с 4—10% Mg) при коррозионных испытаниях без напряжений показали прекрасную коррозионную стойкость, приближаясь в этом отношении к чистому алюминию. Однако изучение поведения этого материала в условиях одновременного статического нагружения и коррозии обнаружило появление сильного интеркристаллитного разрушения.

Подобная же картина была установлена и для многих распространенных магниевых сплавов.

Комбинация коррозионного и механического разрушения образца заставляет несколько иначе, чем обычно, подходить к выбору показателя коррозии. В этом случае наиболее распространенный показатель — изменение в весе — почти не применяется.

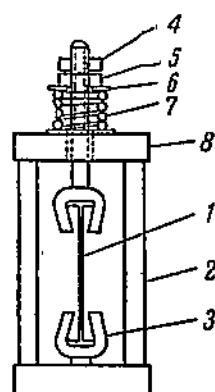
Наиболее часто определяют два показателя — или время, протекающее до разрушения при данном напряжении, или разрушающее напряжение, необходимое для того, чтобы разрушить образец через определенное время. Схема одного из приборов для осуществления механического нагружения корродирующего образца изображена на фиг. 279. В данном случае образец испытывает простое растяжение. В качестве критерия коррозии можно воспользоваться двумя показателями, указанными выше. Следует отметить, что для определения времени, протекающего до разрушения при $P = \text{const.}$, требуется только один образец, тогда как для определения разрушающей нагрузки при $t_{(\text{времени})} = \text{const.}$ необходимо произвести ряд испытаний с различными нагрузками (7—10 образцов, не считая параллельных опытов). Образцы для этого испытания выбирают

или в виде не очень тонкой проволоки, или в виде пластинок, вырезанных из листового материала. Вместе с определением изменения прочности образца в условиях коррозионных воздействий можно измерить и изменение остаточного удлинения после разрушения образца. Отметки измеряемой длины следует делать несколько выше ватер-линии и несколько ниже входа образца в жидкость. Понятно, что если мы хотим сравнивать получаемые результаты с пределом прочности и удлинением исходного материала, эти величины должны быть определены отдельно на разрывной машине, но с таким же



Фиг. 279. Прибор для изучения коррозии под напряжением (Акиев)

1 — образец, 2 — сосуд, 3 — резиновая или корковая пробка, 4 — зажимы, 5 — нагружающий рычаг



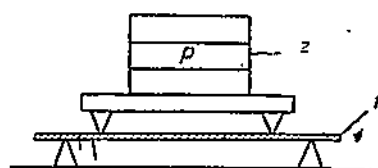
Фиг. 280. Прибор для испытания коррозии под напряжением. Нагрузка осуществляется гайкой

1 — образец, 2 — стойка, 3 — зажим, 4 — контргайка, 5 — гайка нагружающая, 6 — шайба, 7 — пружина, 8 — traversa

образцом и при той же измеряемой длине. Некоторые затруднения возникают при пропускании образца через пробку в сосуде с коррозионным раствором. Необходимо следить, чтобы образец плотно входил в пробку. Иногда необходимо применение замазок после вставки образца. Некоторое усложнение методики позволяет создать определенную



Фиг. 281. Скобка для испытания пластинчатых образцов под напряжением

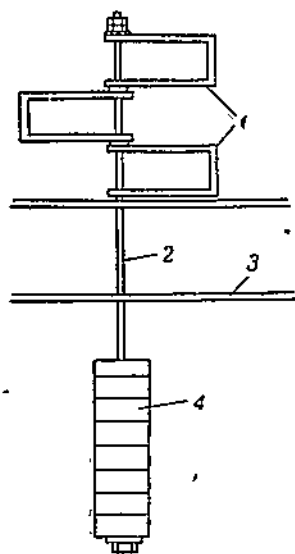


Фиг. 282. Схема прибора для изучения коррозии в атмосфере под напряжением

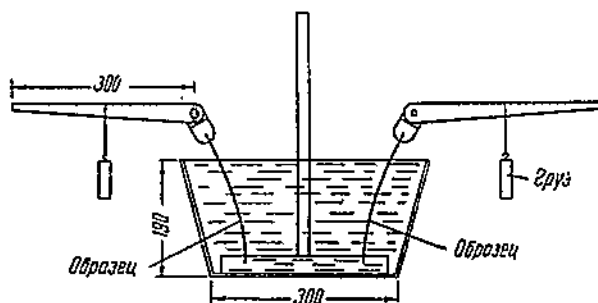
1 — образец, 2 — груз

атмосферу над раствором, продувать газы через раствор, поддерживать постоянную температуру и т. д. При испытании напряженных образцов в атмосферных условиях (естественных или в лаборатории) употребляют еще более простой прибор, особенно удобный для массовых испытаний (фиг. 280). Образец нагружают при помощи винтового приспособления. Напряжения измеряются с помощью экстензометра Гугенбергера, который легко устанавливается на образце. После того, как нагрузка доведена до требуемой величины, экстензометр с образца снимается. Следует изолировать лаком участки образца, прилегающие к зажимам, чтобы устранить влияние контактов и исключить

из опыта деформированную зажимами область. Еще более простой прибор применяется, если образец подвергается изгибающим напряжениям (фиг. 281). Это в сущности скоба, изготавливаемая или из эбонита (для тонких образцов), или из стали (для толстых образцов). В последнем случае, если испытания производятся в водной среде, скоба должна быть тщательно изолирована от действия реагента и от образца при помощи надежной лакировки или замазки. Если испытания проводятся в атмосфере, достаточно покрыть изолирующим лаком концы образцов на 2—5 мм. В качестве образцов применяются пластинки, вырезанные из листового мате-

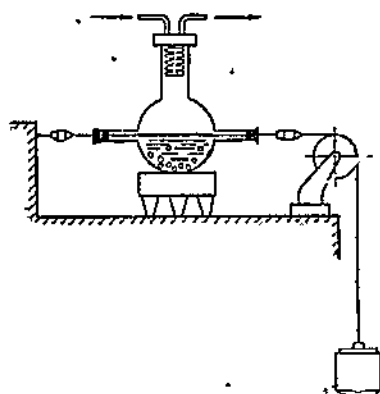


Фиг. 283. Прибор для массового испытания на коррозию под напряжением в атмосфере
1 — образец, 2 — штанга, 3 — швеллер, 4 — груз

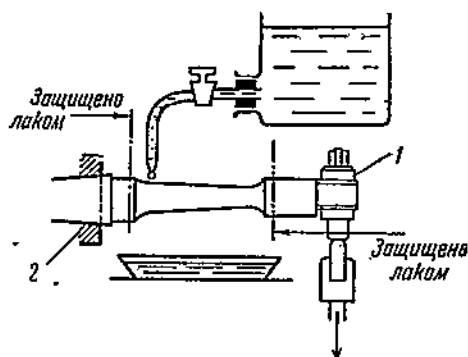


Фиг. 284. Прибор для испытания образцов на коррозию в жидкости при наличии статических напряжений (Бреннер)

риала. Напряжения, возникающие в пластинке, можно определить по уравнению упругой линии только очень приблизительно, в особенности если деформация пластинки перешла за предел текучести (остаточная деформация). Таким обра-



Фиг. 285. Прибор для испытания растянутой проволоки в кипящем растворе,



Фиг. 286. Схема устройства для подвода коррозионной среды к образцу при определении коррозионной усталости

1 — нагружающая головка, 2 — вращающаяся муфта

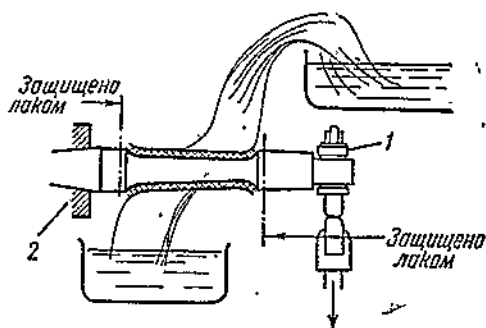
зом, это испытание имеет скорее сравнительный характер. Понятно, что скоба не позволяет задавать различных напряжений (для одного и того же металла и одной и той же толщины образца). Критерием коррозии в этом случае служит время до разрушения образца. Следует помнить, что при изгибе верхняя по-

верхность (выпуклая) будет испытывать растягивающие напряжения, тогда как внутренняя поверхность (вогнутая) — сжимающие напряжения. Таким образом, обе поверхности не идентичны в отношении напряженного состояния. Более сложный прибор для коррозионных испытаний образцов, подвергнутых изгибающим напряжениям, изображен на фиг. 282. Здесь образец, укрепленный в двух опорах прибора, может быть изогнут с помощью нагружающего приспособления.

Подсчет напряжений, исходя из уравнения упругой линии и модуля упругости, для этого случая вполне возможен, если только остаточные деформации еще малы по сравнению с упругими. Образец и здесь представляет простую пластинку. С изоляцией прибора от образца и от действия реагента дело обстоит так же, как и в предыдущем случае. Для массовых испытаний в атмосфере

литых образцов (в форме скобы) служит прибор, изображенный на фиг. 283.

Для коррозионных испытаний напряженных образцов в жидкости служит прибор, изображенный на фиг. 284. Здесь образцы (пластинки) укреплены в прорезах в эбонитовом блоке, помещенном на дне сосуда с коррозионным раствором [13]. На конце образца с помощью прореза укрепляется головка нагружающего рычага. Сам рычаг крепится к головке винтом. Ось рычага в начале опыта должна быть установлена примерно горизонтально, так чтобы положение груза отвечало определенной длине, отсчи-



Фиг. 287. Схема устройства для подвода коррозионной среды к образцу при определении коррозионной усталости

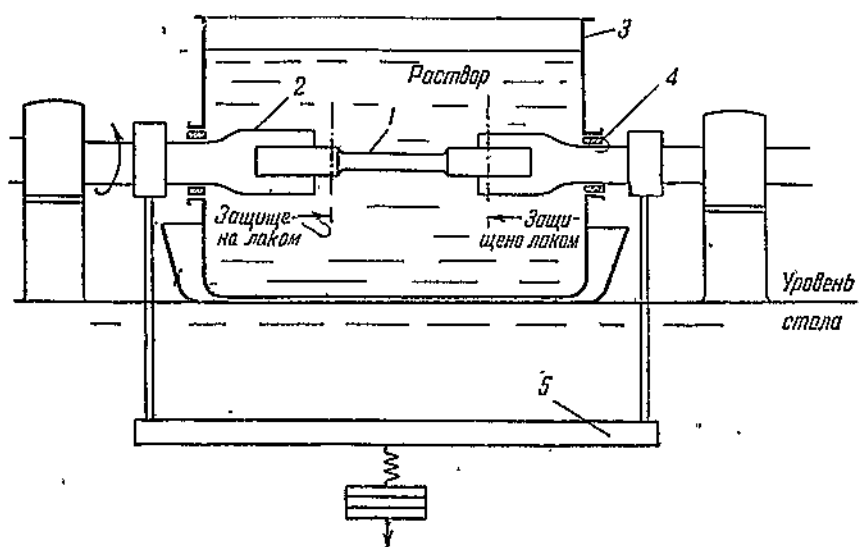
1 — нагружающая головка, 2 — вращающаяся муфта

тываемой на рейке рычага. Рычаг может быть изготовлен из стали или, еще лучше, из дюралюмина, чтобы собственный вес рычага по сравнению с грузом был минимальным.

На фиг. 285 изображен прибор для испытания напряженной проволоки в кипящем растворе.

Одновременное действие коррозии и переменных напряжений вызывает явление коррозионной усталости — резкого понижения предела усталости материала (гл. V). Испытание на коррозионную усталость производится на обычных машинах для определения предела усталости, к которым приспособлены устройства для осуществления подвода коррозионной среды к образцу [14]. На фиг. 286 показано простейшее устройство в виде стеклянного крана, из которого коррозионный раствор по каплям подается на образец в районе опасного сечения. Таким образом, на образце все время имеется толстая пленка влаги. На фиг. 287 показано аналогичное устройство, охватывающее с помощью бинта из марли или куска полотенца образец и все время смачиваемое за счет капиллярности материала бинта. Конец образца, на который передается нагрузка, основание образца, а также все детали машины, на которые может попадать агрессивный раствор, тщательно изолируются с помощью асфальтового или бакелитового лака.

На фиг. 288 изображена схема машины Мура, приспособленной для определения коррозионной усталости при полном погружении образца. Бак для раствора может быть изготовлен из железа и тщательно покрыт двойным слоем бакелитового лака (с полимеризацией при соответствующей температуре). Сальники должны не только не пропускать жидкости, но и быть достаточно эластичными. Материал сальников не должен загрязнять коррозионную среду. Аналогичная камера может быть приспособлена к машине типа Велера для определения коррозионной усталости в жидкости или в парах воды.



Фиг. 288. Схема машины типа Мура, приспособленной для определения условного предела усталости

1 — образец, 2 — захваты, 3 — ван с коррозионной средой, 4 — эластичный сальник, 5 — нагружающее устройство

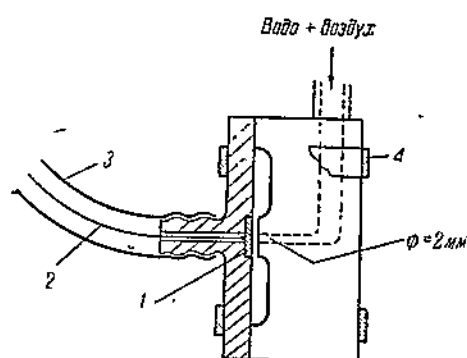
В практике наиболее часто определяют условный предел коррозионной усталости при числе циклов $50 \cdot 10^6$ и при частоте 1500—3000 перемен мин.. Более сложные характеристики и их интерпретация даны в книге Эванса.

§ 7. Некоторые специальные методы

1. Конденсаторные трубки современных корабельных установок страдают от коррозии, имеющей вид глухого питтинга. Этот вид коррозионного разрушения в данном случае связан с ударом струи воды, содержащей маленькие пузырьки воздуха. Как показали исследования, электродный потенциал металла при этом разлагается. Это дает основания предполагать, что удары струи с пузырьками воздуха разрушают защитную пленку на поверхности металла, и это во много раз ускоряет коррозию. Так как аэрация образца в этих условиях очень велика, то коррозия принимает форму питтингов. Более прочные участки пленки или участки, находящиеся в менее тяжелых условиях, т. е. не испытывающие непосредственного удара струи и пузырьков воздуха, станут сильными катодами, тогда как более слабые участки пленки или же участки, находящиеся под непосредственным воздействием струи и пузырьков воздуха, станут играть роль анодов и подвергнутся быстрому разрушению. Вопросы „струевой“ или „ударной“ коррозии играют большую роль и в других отраслях техники, например, в котло-турбостроении.

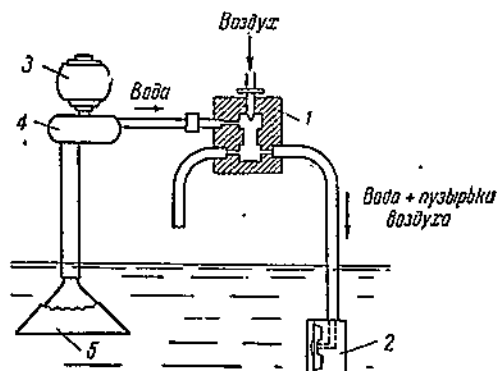
Для испытания стойкости материалов к струевой коррозии Мей предложил следующий метод [15], до некоторой степени воспроизводящий условия работы материала в натуре. Образец в виде плоского диска, диаметром около 10 мм, изготавливается из отрезка конденсаторной трубки и помещается в головку аппарата, изображенную на фиг. 289. Все части аппарата изготовлены из эбонита, стекла, водоупорного цемента и керамики (включая и насос, подающий воду). К образцу припаивается провод, защищенный от действия воды, как показано на схеме. Вода смешивается с воздухом в распределителе (фиг. 290), от которого идут 4 отвода к головкам прибора, так что в одном

аппарате можно испытывать одновременно 4 образца. Воздух засасывается в аппарат инъекционным действием струи. Важно поддерживать постоянство числа оборотов мотора насоса, постоянство объема засасываемого воздуха, постоянство расстояния между соплом и образцом. Скорость воды обычно выбиралась 3—5 м/сек. Объем подаваемого воздуха составлял 1—2% от объема прогоняемой через аппарат воды. Пузырьки должны быть мелкими



Фиг. 289. Схема головки аппарата Мей для испытания металлов на стойкость по отношению к струевой коррозии

1 — образец, 2 — провод, 3 — резиновая трубка, 4 — резиновая стяжка

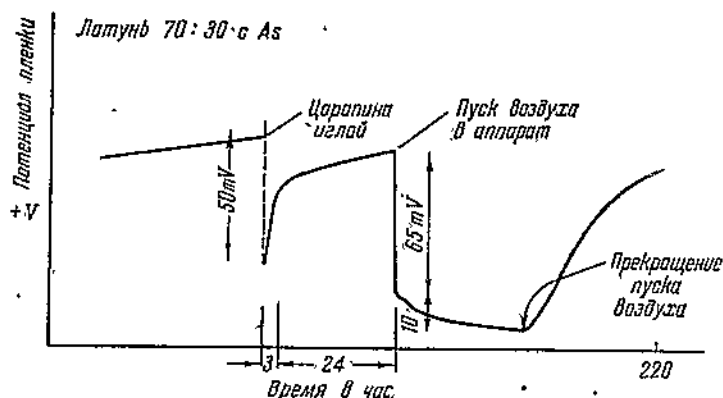


Фиг. 290. Схема аппарата Мей для испытания металлов на стойкость по отношению к струевой коррозии

1 — распределитель, 2 — головка, 3 — мотор, 4 — помпа, 5 — фильтр

и равномерно распределенными в жидкости. Испытание ведется в течение 28 дней. Показателями коррозии были выбраны: изменение внешнего вида образца (число и глубина питтингов) и изменение электродного потенциала при включении и выключении воздуха в аппарат.

На фиг. 291 изображен вид кривой электродный потенциал — время для одного испытания в аппарате Мей. Измерения электродного потенциала производились с помощью катодного вольтметра с непосредственным отсчетом (гл. IX).

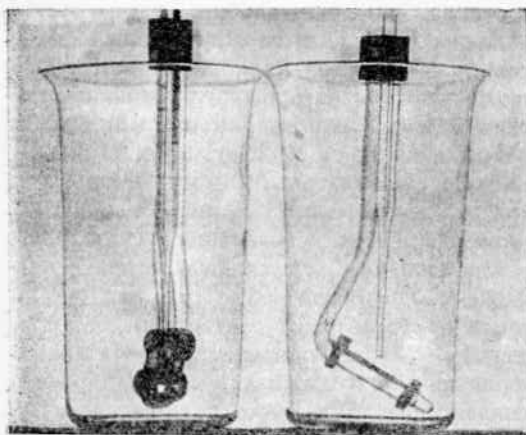


Фиг. 291. Схематический вид диаграммы потенциал — время при испытании мышьяковистой латуни в аппарате Мей

Если нанести царапину на образце стальной иглой, то потенциал испытуемого материала разлагораживается (для латуни 70/30 с As примерно на 50 mV) и сейчас же идет «залечивание» царапины, т. е. образование пленки на поврежденном участке и соответственное повышение потенциала. Еще более сильное падение потенциала происходит при включении воздуха, так как

пузырьки воздуха, ударяя о поверхность образца, разрушают защитную пленку. При выключении воздуха происходит медленное восстановление потенциала за счет образования новой защитной пленки на поврежденных местах. По величине падения потенциала и по скорости восстановления потенциала после прекращения доступа воздуха судят о способности материала сопротивляться действию струевой коррозии. Чем меньше падение потенциала и чем скорее восстановление потенциала до начальных значений, тем устойчивее материал. Для латуни 70/30 с добавкой 2% Al оказалось, что падение потенциала при включении воздуха составляет всего 5—10 мВ, причем наблюдается очень быстрое восстановление потенциала после прекращения доступа воздуха. Таким образом, можно заключить, что алюминиевая латунь гораздо более устойчива по отношению к струевой коррозии, чем мышьяковистая латунь, что и было подтверждено широкими практическими испытаниями. Испытания в аппарате Мея позволили оценить коррозионную стойкость ряда материалов для конденсаторных трубок и выбрать наилучшие.

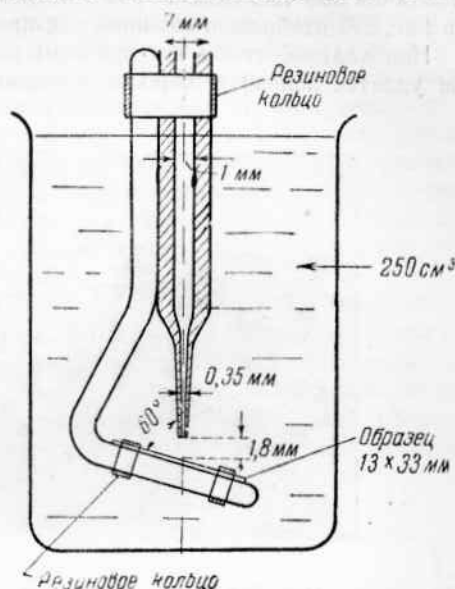
Недостатком метода Мея является некоторая сложность аппарата, трудность регулировки и в связи с этим значительная разбросанность результатов повторных испытаний. Кроме того, разные образцы испытываются в одном и том же сосуде, что методически неправильно.



Фиг. 293. Внешний вид прибора для испытания на струевую коррозию Брунстона и Баннистера

лись в CCl_4 . В качестве показателей коррозии были использованы:

- изменение внешнего вида образцов,
- потеря в весе,
- глубина питтинга (измерения или микрометром, или на поперечных разрезах образцов под микроскопом).

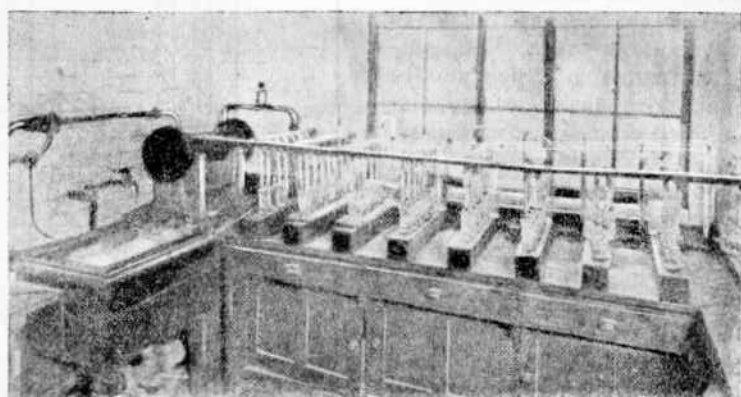


Фиг. 292. Прибор Брунстона и Баннистера для испытания на струевую коррозию

Брунстон и Баннистер [16] предложили другой, значительно более простой аппарат, приспособленный для ускоренных массовых испытаний (фиг. 292). Образец помещают в испытуемом растворе и на него направляют струю пузырьков воздуха, выходящую из сопла. Воздух очищают при помощи деревянной стружки и ваты и насыщают влагой. Диаметр сопла подобран так, что при давлении 4800 мм рт. ст. расход воздуха составляет 2.22 л/мин. Образцы одинаковым образом шлифовались на бумаге до № 0 или же оставались совсем без обработки. Все образцы обязательно обезжирива-

Установка для испытания состояла из 100 одинаковых приборов. Время испытания 500 час. Обычно раз в неделю установка останавливалась на 42 часа. На фиг. 293 изображен внешний вид прибора, а на фиг. 294 — вид всей установки.

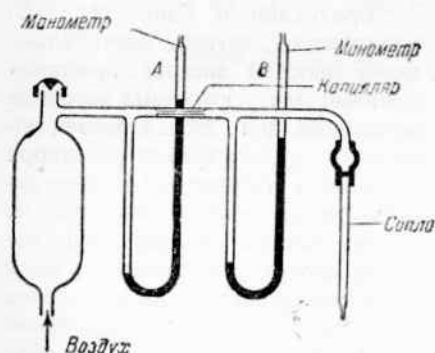
Необходимо, чтобы все приборы работали одинаково. Только в этом случае удастся получить хорошо воспроизводимые результаты. Особенно важно



Фиг. 294. Внешний вид установки Броунсона и Баннистера

сохранить постоянным во всех приборах диаметр сопла и, следовательно, скорость пропускания воздуха и расстояние между концом сопла и образцом.

Сопло изготавливается следующим образом: толстостенная стеклянная трубка с внутренним диаметром 1 мм, длиной 50 см оттягивается посередине на широком бунзеновском пламени до 61 см и разрезается на две части. Полученные таким образом два сопла выдерживаются несколько недель, чтобы успела до конца пройти усадка стекла, которая вообще идет очень медленно.



Фиг. 295. Прибор для калибровки сопел

и форме пламени можно судить об одинаковости сопел. При помощи описанного прибора можно быстро испытать большую серию материалов и выбрать подходящие для данных условий. Обычно в качестве раствора применялась морская вода. Однако в зависимости от поставленной задачи можно работать и с другими растворами. На фиг. 296 изображен вид пораженного участка образца латуни 70/30 после испытания. Практика работы с прибором показала, что результаты ускоренных испытаний вполне удовлетворительно сходятся с данными практического опыта.

После выдержки производится калибровка сопла. Калибровка осуществляется путем осторожного отпиливания кончика сопла и проверки каждый раз на специальном приборе (фиг. 295). При давлении по манометру *B* 480 мм манометр *A* должен показывать 585 мм. Капилляр *K* сможет при этих условиях пропускать 3,93 л/мин. воздуха. Допускаются сопла с отклонением не более ± 3 мм рт. ст. Давление в приборе регулируется при помощи клапана *R*. Можно применить и значительно более простой и быстрый способ калибровки сопла. Через сопло пропускается светильный газ и поджигается. Тогда по величине

Струевые методы испытания коррозии целесообразны во многих случаях, но все же они применимы не всегда и, кроме того, довольно сложны.

Работа специального исследовательского комитета по конденсаторным трубкам А. С. Т. М. показала, что, вероятно, для каждого сплава существует критическая скорость движения жидкости относительно металла, выше которой к коррозионному действию присоединяется эрозионное, в результате чего защитная пленка разрушается очень быстро, а следовательно, и скорость коррозии становится ненормально высокой.



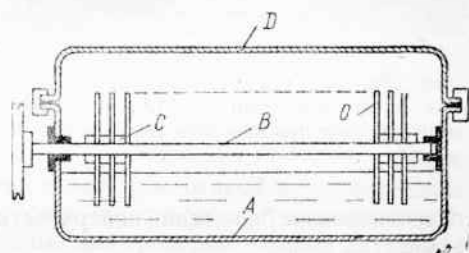
А



Б

Фиг. 296. Образец латуни 70/30 после испытания. Пораженное место. $\times 20$

А — план, Б — сечение



Фиг. 297. Схема аппарата Фримена и Треси

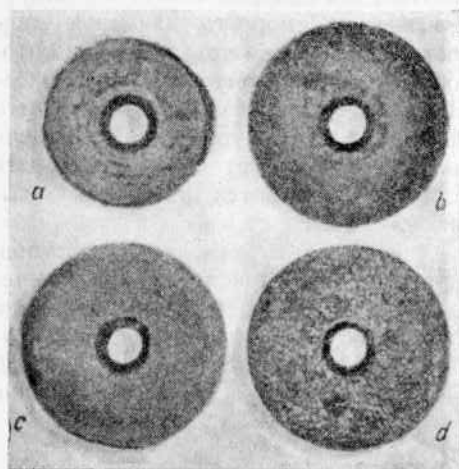
А — сосуд из чугуна или сварной из железа с двойным покрытием бакелитовым лаком, В — вал стальной бакелитовой, овальной, С — прокладка из текстолита, D — крышка, та же, что и А, O — образцы в виде дисков

Подшипники из текстолита

в условиях, сходных со струевой коррозией. Схема аппарата представлена на фиг. 297. Образцы в виде дисков диаметром 15 см монтируются на оси при помощи изолирующих прокладок, чтобы устранить электрохимический контакт как между отдельными образцами, так и между образцами и материалом оси. Последняя может быть изготовлена из металла, на который почти не действует данный реагент (например, монель-металл в случае нейтральных соляных растворов или слабых растворов кислот). Ось с образцами помещается в подшипниках ванны, причем образцы только частично погружаются в жидкость на глубину около 5—6 см. При вращении вала скорость движения образца относительно жидкости будет, конечно, разная для участков металла, находящихся на разных расстояниях от центра. Скорость вращения подбирается таким образом, чтобы скорость движения на периферии образца была около 0.75 м/сек. Во время испытания сосуд должен быть плотно закрыт во избежание разбрызгивания жидкости. При испытании температура жидкости повышается за счет трения образцов о жидкость на 10—15°. Время испытания зависит от химической стойкости материала в данных условиях.

На фиг. 298 изображены типичные результаты испытания в 2,5%-ном растворе морской соли четырех медных сплавов при максимальной скорости жидкости 0.75 м/сек. и продолжительности испытания 7 мес. Как видно из

фотографии, результаты испытания за это время получились весьма отчетливыми, и можно установить характерную особенность коррозии каждого сплава.



Фиг. 298. Образцы четырех медных сплавов после коррозии в 2,5% растворе морской соли при максимальной скорости жидкости 0,75 м/сек.

Образец *a* (электролитическая медь) прокорродировал до диаметра 11,7 см, т. е. в области с периферической скоростью до 0,61 м/сек. На площади, где скорость ниже этой величины, защитная пленка еще может образоваться на металле, хотя заметны многочисленные питтинги в разных местах.

Образец *b* (красная латунь) корродирует значительно слабее чистой меди. Однако во многих точках образовались питтинги, проходящие через всю толщину материала (толщина образцов была выбрана равной 1,2 мм). На площади, где периферическая скорость ниже 0,46 м/сек., защитная пленка оказывается сплошной и образец не корродирует.

Образец *c* (70% Cu, 30% Zn) оказался в области высоких скоростей покрытым маленькими бугорками продуктов коррозии цинка, под которыми металл испытал обесцинкование.

Образец *d* (мунц-металл) испытал обесцинкование по всей поверхности, более сильное под крупными бугорками.

Интересные данные с помощью этого метода были получены и при испытании ряда медно-никелевых сплавов.

Следует отметить и некоторые отрицательные черты этого метода. Наличие большого числа разных образцов в одном сосуде может привести к искажению результатов, так как продукты коррозии одного металла могут взаимодействовать с другим. Кроме того, не исключено и электрохимическое взаимодействие зон образца, отличающихся периферической скоростью, и поэтому центральная зона образца может даже корродировать в ряде случаев слабее, чем если бы она была изолирована от периферических, более электроотрицательных зон. Первый недостаток может быть устранен, если применить для каждого образца свой сосуд, что вполне возможно при некотором конструктивном усложнении аппарата.

2. Аустенитные нержавеющие стали типа 18—8 часто проходят испытания на отсутствие склонности к интеркристаллитной коррозии. Испытанию подвергаются образцы готовых полуфабрикатов, например, листов, труб, проволоки, литья, а также образцы разного рода сварки.

Наиболее распространенным методом определения склонности нержавеющих сталей к интеркристаллитной коррозии является следующий. Образцы, обычно в виде пластинок 25×90 мм и толщиной 1—2 мм, помещают в эрленмейровскую колбу с обратным холодильником емкостью 750—1000 см³, наполненную до половины объема раствором 111 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 55 см³ H_2SO_4 , уд. в. 1,84, 1 л. воды и кипятят в течение 48 час.

После этого образцы извлекают из колбы, промывают в воде и высушивают. Далее, образцы бросают с высоты 300—500 мм на каменную или мраморную плитку. Отсутствие звонкого металлического звука указывает на склонность материала к интеркристаллитной коррозии. Иногда границы зерен настолько разрушаются во время кипячения, что пластинка издает звук, по-

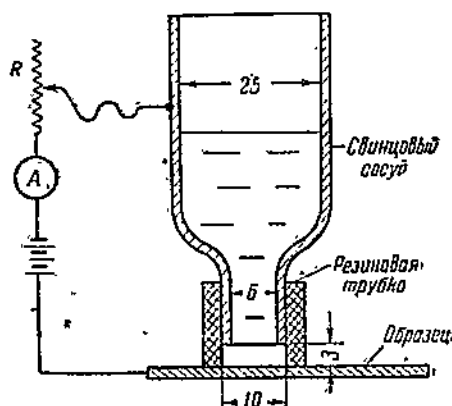
добно куску дерева или кожи. Могут быть выбраны и другие показатели коррозии, — например, образец зажимается в тисках и загибается ударом молотка на 90° . Появление трещин в месте изгиба указывает на склонность материала к интеркристаллитной коррозии. Наиболее точный количественный метод состоит в том, что до и после кипячения в растворе измеряют электрическое сопротивление образца; тогда потеря электропроводности является мерой склонности материала к интеркристаллитной коррозии [18]. Если сталь предназначена для работы при повышенных температурах, то образцы нержавеющей стали предварительно выдерживают 2 часа при 650° , удаляют окалину травлением в растворе $6-8\% \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2-4\% \text{ HCl}$ при $60-75^\circ$ и подвергают кипячению в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сущность описанного метода состоит, повидимому, в том, что в растворе, содержащем серную кислоту и медный купорос, кристаллиты твердого раствора Fe—Cr—Ni являются катодами, а границы между ними, обедненные хромом, — анодами. Деполяризация идет как за счет выделения меди, так и водорода из раствора на катодных участках. Анодные участки будут в этих условиях быстро разрушаться и давать интенсивную интеркристаллитную коррозию. Если сталь не обладает склонностью к интеркристаллитной коррозии, то вся поверхность стали будет испытывать относительно медленную коррозию, и границы останутся не разрушенными. Впрочем, надо сказать, что до сих пор нет ни одной специальной работы, которая бы разбирала теорию столь важного в практическом отношении метода испытания. Иногда вместо раствора $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ применяют 65% -ную HNO_3 . Кипячение в этом случае ведут также от 48 до 200 час., в зависимости от толщины материала и требуемой чувствительности.

В самое последнее время предложен новый ускоренный метод определения склонности к интеркристаллитной коррозии, не требующий вырезки образцов из материала и поэтому особенно пригодный для проверки готовых деталей [19]. В этом случае на детали зачищается небольшой плоский участок около 10 мм диаметром, на котором и производится испытание. Схема прибора изображена на фиг. 299.

Свинцовый сосуд при помощи резинового кольца прижимают к исследуемому месту листа или детали. В сосуд наливают 60% -ный раствор H_2SO_4 , содержащий 5 см³ на 1 л органического ингибитора (экстракт *Glycyrrhiza*), и испытуемый участок подвергается анодной поляризации в течение 3 мин. при плотности тока $2-2.5 \text{ A/cm}^2$. Если батарея имеет напряжение $5-6.5 \text{ V}$, то сила тока в цепи должна быть около 1.5 А. После анодной обработки жидкость из прибора сливается, прибор снимается с испытуемого места, и последнее промывается струей воды.

О результате испытания судят по виду участка. Если получилось гладкое полированное пятно, то материал не склонен к интеркристаллитной коррозии. Если пятно серое с черными точками, то металл склонен к ней. При рассматривании испытуемого места в лупу при увеличении 3—5 часто можно заметить белые границы на темном фоне. Сравнение нового метода со стандартным показало очень хорошую сходимость. Следует, однако, отметить, что метод не открывает изменения склонности к интеркристаллитной корро-



Фиг. 299. Прибор для ускоренного испытания нержавеющей стали на склонность к интеркристаллитной коррозии (Рессел, Прей, Миллер)

зии в некоторых специальных случаях, например, после холодной деформации с последующим нагревом.

3. Капельные методы испытания тоже следует отнести к специальным методам. Регистрация изменения поверхности металла под каплей нанесенной жидкости не получила практического распространения, хотя при помощи этого метода были решены вопросы, важные в теоретическом отношении, например, распределение коррозионных зон за счет дифференциальной аэрации под каплей (гл. IV, § 8), а также соотношение между скоростью и вероятностью коррозии. Попытки применить капельный метод во многих случаях не давали надлежащего результата только потому, что подбор реагента и условий был случайным, а не результатом планомерных экспериментов. Так, например, попытки ввести капельную пробу для определения коррозионной стойкости нержавеющей сталей в США не увенчались успехом, и почти повсеместно этот метод оставлен, как не дающий надежных результатов.

Мы остановимся на нескольких удачных примерах использования капельного метода. Капельные пробы в ряде случаев с успехом удалось применить для определения защитных свойств окисных пленок. На поверхность образца или изделия наносится капля реагента, и по времени, через которое происходит изменение цвета капли, судят о качестве защитной пленки. Реагент не должен быть слишком активным по отношению к пленке, так как в этом случае и хорошие и плохие пленки дадут одинаковые результаты. Если же реагент слишком слаб, время испытания слишком растянется, и капля будет высыхать до изменения цвета.

Следует особенно подчеркнуть следующие два обстоятельства.

А. Капельная проба принадлежит к числу весьма специальных методов. Реагент, разработанный для данного конкретного случая, вероятно, не будет пригоден для других. Так, например, реагент для определения стойкости защитной пленки на анодно-обработанных изделиях из алюминиевых сплавов совершенно непригоден для определения качества фосфатной пленки на стальных фосфатированных изделиях. Подбор реагента представляет довольно сложную задачу и получается удачным лишь в результате длинных рядов систематических опытов. Обычно реагент подбирается так, чтобы время испытания было не слишком продолжительным, но и не слишком коротким (в пределах 2—10 мин.). Очень важно, чтобы изменение цвета капли происходило резко и было легко заметно.

В качестве индикатора можно выбрать либо индикатор, отмечающий анодную реакцию (цветная реакция с ионами металла, перешедшими в раствор), либо катодную реакцию коррозионного процесса. Наиболее распространенным анодным индикатором для ионов железа является $K_3Fe(CN)_6$, употребляемый в реактиве Вокера. Следует упомянуть, что реактив Вокера нашел широкое применение в различных вариантах, в том числе и в виде капельной пробы, для определения пористости металлических покрытий на железных изделиях. В качестве катодного индикатора в растворе Вокера применяется фенолфталеин. Катодные участки, где pH сильно повышено, обнаруживаются благодаря появлению красного окрашивания. Этот же индикатор входит в состав реагента для капельной пробы на пассивированных магниевых сплавах (см. далее).

Б. Необходима строгая и многократная проверка соответствия показаний капельной пробы и результатов обычных, более длительных испытаний.

Конечно, весьма желательно, чтобы ионы в растворе реагента для капельной пробы были того же характера, что и встречающиеся при эксплуатации изделий. Если испытание предназначено для изделий, подвергающихся атмосферной коррозии, то возможно присутствие ионов SO_4^{--} , Cl^- при умеренной кислотности.

Чтобы подобрать реагент для капельной пробы, нужно располагать рядом образцов как с нормальной, так и с заведомо пониженной стойкостью. Кор-

розионная стойкость этих образцов должна быть проверена обычными методами. Стойкость нормального образца (эталона) принимается за норму, и капельный реагент подбирается так, чтобы изменение цвета капли на эталоне происходило через требуемый промежуток времени и было достаточно резким. Далее, проверяют, насколько выбранный реагент отмечает более низкую коррозионную стойкость на других образцах. Если здесь данные капельной пробы сходятся с результатами обычных длительных испытаний, то можно удовлетвориться выбранным реагентом. Если разница в показаниях капельной пробы на эталоне и на образцах с пониженной стойкостью оказывается недостаточно резкой, следует дальше варьировать состав реагента и проверить его на эталоне и образцах с пониженной стойкостью.

Для текущего производственного контроля деталей из алюминиевых сплавов, прошедших анодную обработку, употребляется следующий реагент: 3 г $K_2Cr_2O_7$, 25 г HCl (уд. в. 1.16), 75 см³ воды.

Каплю (красно-желтого цвета) наносят на поверхность детали и отмечают время до позеленения капли.

Для защитных пленок, полученных при анодной обработке в 9.5%-ном растворе CrO_3 , установлены следующие нормы:

Температура испытания, °C	Время до появления зеленого цвета капли, мин.	
	плакированный дуралюмин	дуралюмин
18—21	6.0	4
22—26	4.5	3
27—32	3.0	2

Для пленок, полученных в 20%-ном растворе H_2SO_4 :

Температура испытания, °C	Время до появления зеленого цвета капли, мин.	
	плакированный дуралюмин	дуралюмин
18—21	8.0	5.0
22—26	5.5	3.5
27—32	4.5	2.5

Следует иметь в виду, что для других алюминиевых сплавов должны быть установлены свои нормы. Так, например, для силумина (9—15% Si) защитные свойства нормальной пленки после анодирования оказываются значительно более низкими и не превышают 1.5—2 мин.

В данном случае действие капельной пробы основано на том, что кислый раствор (H^+ и Cl^- ионы) разрушает амфотерную пленку Al_2O_3 . Как только наступит реакция между раствором и обнаженным от пленки алюминиевым сплавом, так начинается катодное восстановление $K_2Cr_2O_7$ и соответственное изменение цвета из оранжевого (ион $Cr_2O_7^{--}$) в зеленый (ион Cr^{+++}).

Защитные свойства пленки на изделиях из магниевых сплавов после пассивирования контролируются при помощи капельной пробы следующим реагентом: 1 г $NaCl$, 0.1 см³ фенолфталеина (спиртовой насыщенный раствор), 100 см³ воды.

Определяется время до появления розового цвета.

Нормы для разных магниевых сплавов различны.

Изменение температуры испытания требует введения следующих поправочных коэффициентов:

25°—1.5	35°—2.3
30°—1.9	40°—3.0

Стойкость в минутах при данной температуре, умноженная на поправочный коэффициент, даст стойкость в минутах при 20°. Капельная проба здесь основана на разрушении защитной пленки Cl^- ионами, после чего начавшийся процесс коррозии магния и соответствующее изменение pH раствора отмечаются индикатором — фенолфталеином.

Быстрое определение коррозионной стойкости фосфатированных изделий до пропитки их органическими ингибиторами (вазелин и т. д.) производится с помощью следующего реагента: 40 см³ 0.5 М раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 20 см³ 10%-ного раствора NaCl; 0.8 см³ 0.1 М раствора HCl.

Этот реагент был выбран в результате очень большого числа испытаний различных составов и дает наиболее четкий переход от сине-голубого цвета капли к красному, желтому или желто-зеленому.

Ионы, разрушители пленки в этом реагенте, Cl^- , SO_4^{--} и H^+ . Катодным индикатором служит ион Cu^{++} . Как только начинается коррозионный процесс, на катодных участках происходит выпадение осадка меди и капля кажется красноватой или грязно-желтой. В применении к этому реагенту была разработана следующая шкала для оценки коррозионной стойкости фосфатированных деталей:

Изменение цвета капли наступает через	Стойкость фосфатно пленки
5 мин.	высшая
2—5 мин.	нормальная, средняя
1—2 »	пониженная
менее 1 мин.	низкая

Этим методом оказалось удобно и быстро проверять в цехе нормальный ход фосфатных ванн. Этим же методом можно быстро решать на месте спорные вопросы относительно того или иного дефекта на фосфатном покрытии при разбраковке деталей.

Сложнее осуществить капельную пробу для окончательно готовых фосфатированных изделий, т. е. пропитанных жировым веществом (вазелин, лушало).

Чтобы разрушить защитную пленку, пропитанную органическим веществом, в короткий промежуток времени, приходится прибегать к более высокой концентрации водородных ионов и Cl^- ионов. Тогда осаждение меди на катодных участках происходит с трудом; кроме того, появляется белый осадок, затуманивающий всю картину. Поэтому этапы разрушения пленки и действия индикатора пришлось разделить и перейти к двойной капельной пробе. Испытание осуществляется следующим образом: на образец или изделие наносится ряд капель следующего реагента: 90 см³ 3%-ного NaCl, 10 см³ 0.1 М HCl.

Эти капли выдерживаются 0.5, 1, 2, 3, 5 мин. Удаление капель производится с помощью свернутого в несколько раз кусочка фильтровальной бумаги. Затем, точно на месте, где были капли, наносится по капле реагента с индикатором CuSO_4 , того же состава, что и описанный выше для испытания непропитанных фосфатированных изделий. Эти капли выдерживаются 3 мин. и тоже удаляются фильтровальной бумагой. Тогда под некоторыми каплями поверхность останется чистой или со следами выделения меди (отдельные точки),

под другими каплями выделится явственный осадок меди. Если выделение меди произошло под каплями, на которые первый реагент действовал, например, более 2 мин., то устойчивость фосфатированного изделия оценивается 2 мин., и т. д. Иногда требуются более тонкие различия между разными фосфатными пленками, и тогда следует употреблять в качестве первого реагента более слабый, следующего состава: 95 см³ 30%-ного NaCl, 5 см³ 0.1 M HCl.

В этом случае время выдержки каплей может быть выбрано 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15 мин.

Нормально окончательно обработанная, т. е. пропитанная, фосфатированная поверхность выдерживает при употреблении более сильного реагента не менее 1 мин. и при употреблении более слабого не менее 3 мин.

Для контроля оксидированных стальных изделий также может быть применен капельный метод. Состав раствора следующий: 20 см³ 0.5 M CuSO₄·5H₂O; 10 см³ 10%-ного NaCl; 2 см³ 0.1 M H₂SO₄.

Устойчивость изделия из углеродистой стали, нормально оксидированного в обычной щелочной ванне, выражается в 8—10 мин.

Иногда при пользовании капельными пробами возникает затруднение вследствие гидрофильного характера испытуемой поверхности и растекания капли. В этом случае следует изготовить из фильтровальной бумаги, пропитанной парафином, кружок $d=7-8$ мм с отверстием $d=4-5$ мм. Такой кружок накладывают на изделие и осторожно прижимают слегка нагретым ножом, чтобы кружок прилип к испытуемой поверхности. Каплю помещают в отверстие кружка и проводят испытание, как обычно. Следует особенно следить за тем, чтобы парафин не был расплавлен и чтобы пленка парафина не попала на испытуемый участок, так как это может совершенно испортить результаты испытания.

§ 8. Методы определения газовой коррозии [20, 21]

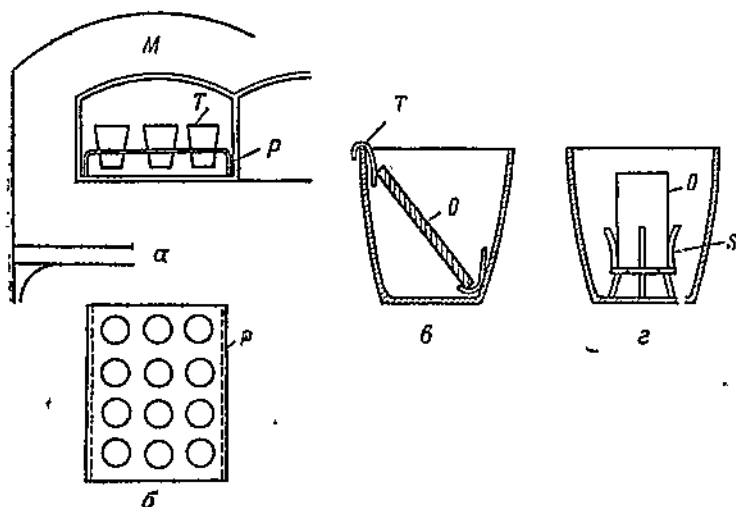
Наиболее простой метод испытания на газовую коррозию состоит в помещении образцов на определенное время в электрическую печь при высокой температуре. Образцы окисляются и затем по привесу или по потере в весе после удаления продуктов коррозии (окалины) определяется средняя скорость газовой коррозии.

Установка подобного рода изображена на фиг. 300.

Образцы помещаются в открытых тиглях, а последние находятся в гнездах подставки, изготовленной из листовой нержавеющей или жароупорной стали или, еще лучше, из нихрома. Подставка позволяет одновременно извлекать все тигли из печи. Тигли могут быть из любого огнеупора — фарфоровые, шамотные или кварцевые. Так как материал тигля может действовать химически на окислы, образующиеся на образце, и тем самым искажать результаты опыта, в большинстве случаев желательно образцы помещать в тигле на подставке из жароупорного материала (например, нихромовой проволоки, серебра). При этом следует позаботиться о том, чтобы образцы касались подставок только в немногих точках (фиг. а, 2).

Если в качестве показателя коррозии используется увеличение в весе образцов, то тигли перед экспериментом должны быть тщательно прокалены до постоянного веса при температуре выше температуры испытания. Перед извлечением тиглей из печи каждый тигель должен быть закрыт крышкой, так как при остывании образцов от них часто отскакивают кусочки окалины и таким образом часть окалины может быть потеряна. Тигли с образцами после извлечения из печи и остывания до 100—150° помещают в эксикатор для окончательного охлаждения. Печь, конечно, должна быть снабжена термопарой. Тигли не должны располагаться слишком близко к стенкам печи, так

как иначе может быть большая разница в температурах для разных образцов. Даже при сравнительно грубых испытаниях разница в температуре испытания для различных образцов не должна быть больше 10—15°. Испытания можно производить двумя способами. По первому образцы выдерживают определенное время испытания в печи при определенной температуре, извлекают с указанными выше предосторожностями и взвешивают. По другому методу осуществляются более жесткие условия испытания. Весь процесс испытания делится на некоторое число равных промежутков (например, 100 час. на 10 промежутков, по 10 час. каждый), и извлечение из печи и доведение до комнатной температуры (с указанными предосторожностями) проводится через каждый



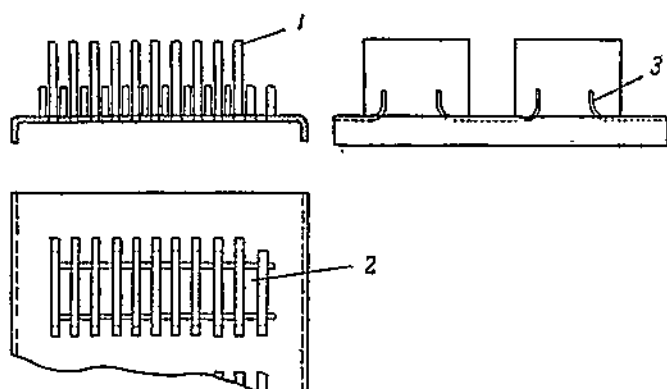
Фиг. 300. Установка для испытания на газовую коррозию в воздухе (Акимов)

М—муфельная печь, Т—тигель, Р—подставка для тиглей, О—образец, S—подставка для образца. Термодатчики на чертеже не показаны

такой период времени. При охлаждении защитная пленка трескается за счет больших внутренних напряжений и поэтому каждый цикл образец проходит с частично нарушенной пленкой. После окончания последнего периода образцы в тиглях извлекают из печи, охлаждают и взвешивают. Метод испытания образцов в тиглях особенно пригоден, когда в качестве показателя коррозии выбирается увеличение образца в весе. Разница в весе—образец в тигле до опыта и образец в тигле после испытания,—отнесенная к единице поверхности образца и к единице времени испытания, дает требуемую среднюю скорость коррозии.

Если в качестве показателя коррозии принять потерю в весе после удаления продуктов коррозии, всё проведение испытания оказывается значительно более простым. В этом случае нет нужды заботиться о сохранении в тиглях всей окислы. Охлаждение можно вести поэтому в тиглях без крышек. Можно даже отказаться от тиглей и применить простую подставку для образцов из жароупорной стали или нихрома, подобную изображенной на фиг. 301 для листовых образцов. На фиг. 302 изображена подставка, изготовленная из фарфоровых лодочек и нихромовой или серебряной проволоки. Однако удаление окислы с образцов без повреждения металла оказывается часто весьма трудным. В табл. 30 приведены некоторые химические методы удаления продуктов газовой коррозии с железа, но далеко не всегда они дают надежные результаты. Иногда помогает предварительное отбивание окислы молоточком. Во всяком случае метод потери в весе следует применять лишь в тех слу-

чаях, когда скорость коррозии материала довольно велика. Некоторая потеря металла или, наоборот, неполное удаление продуктов коррозии в этом случае скажется на результатах не слишком значительно. Если процесс идет медленно, продуктов коррозии получается мало, и они плотно держатся на образце, метод потери в весе может оказаться очень неточным и следует пе-

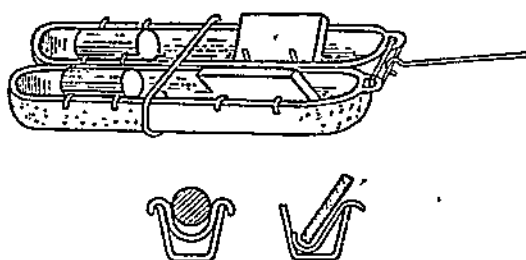


Фиг. 301. Подставка для листовых образцов (Акимов)

1 — образец, 2 — прорез, 3 — загнутые вырезы из дна

рейти к более точному, хотя и более сложному методу определения привеса. Примитивная установка, изображенная на фиг. 300, дает возможность проводить испытания только в обычной воздушной атмосфере, т. е. испытывать стойкость металлов по отношению к окислению. Даже очистка воздуха от CO_2 или паров воды в этом случае невозможна. Тем не менее, для многих практических целей это испытание оказывается вполне удовлетворительным.

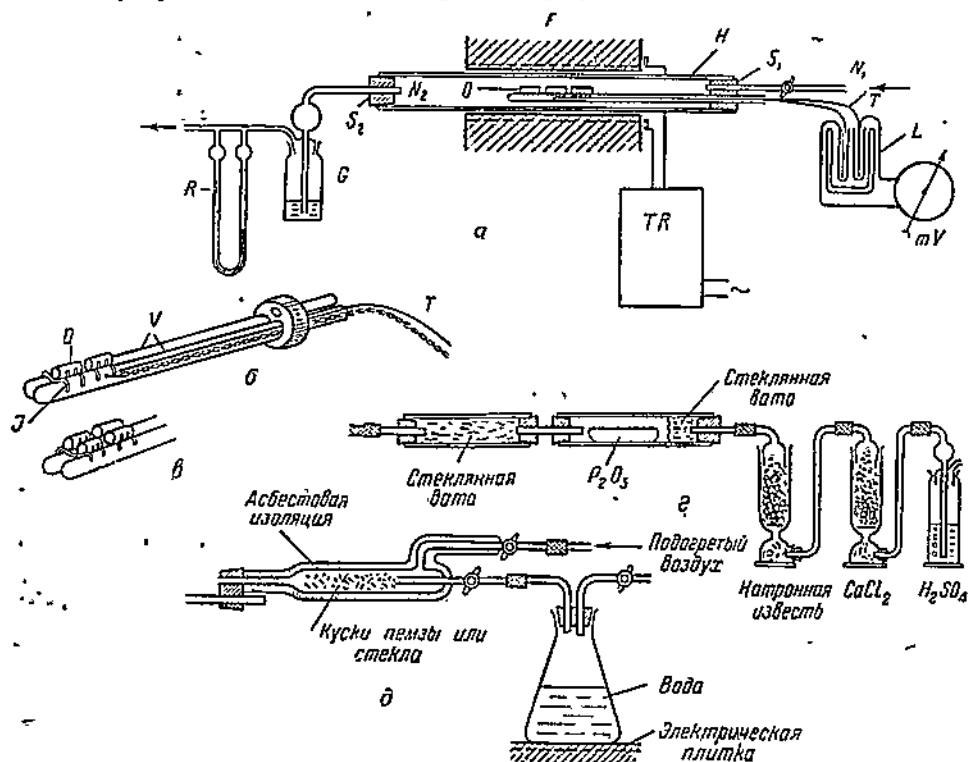
Более сложная установка, позволяющая осуществить контроль состава газовой среды и варьировать скорость газа, изображена на фиг. 303. Фарфоровая или кварцевая труба H входит в горизонтальную трубчатую печь F , снабженную терморегулятором TR . Концы трубы на 200—300 мм выходят из печи с каждой стороны и оказываются настолько холодными, что можно применить резиновые пробки S_1 и S_2 . В пробку S_1 входят две тонкие кварцевые трубки V ($d=7-10$ мм), как показано на фиг. 303. На трубках помещаются металлические подставки J для образцов O . Подставки изготавливаются из материала, безусловно стойкого в условиях испытания и не взаимодействующего с испытуемым металлом. Для стали оказались пригодными никром и серебро. В одну из трубок V входит термонара T , которую можно передвигать в трубке и таким образом измерить точно температуру каждого образца. Через пробку S_1 проходит также трубка N_1 , подающая газ. Через пробку S_2 проходит отводная трубка N_2 . Скорость газового потока изменяется при помощи реометра R , отделенного от реакционного пространства склянкой с серной кислотой. Ток газа создается или избыточным давлением самого газа (из бомбы, газометра и т. д.) или в случае воздуха присоединением левой



Фиг. 302. Использование фарфоровых лодочек в качестве подставки для образцов

части всего прибора (за реометром) к водоструйному разрезающему насосу, — тогда создается ток воздуха через прибор.

Регулируя работу водоструйного насоса, можно получить изменение скорости воздуха, регистрируемое по реометру. Если необходимо очищать воздух от влаги и CO_2 , то в правой части установки (до N_1) присоединяются обычные устройства для очистки (фиг. 303, з). Если, наоборот, необходимо



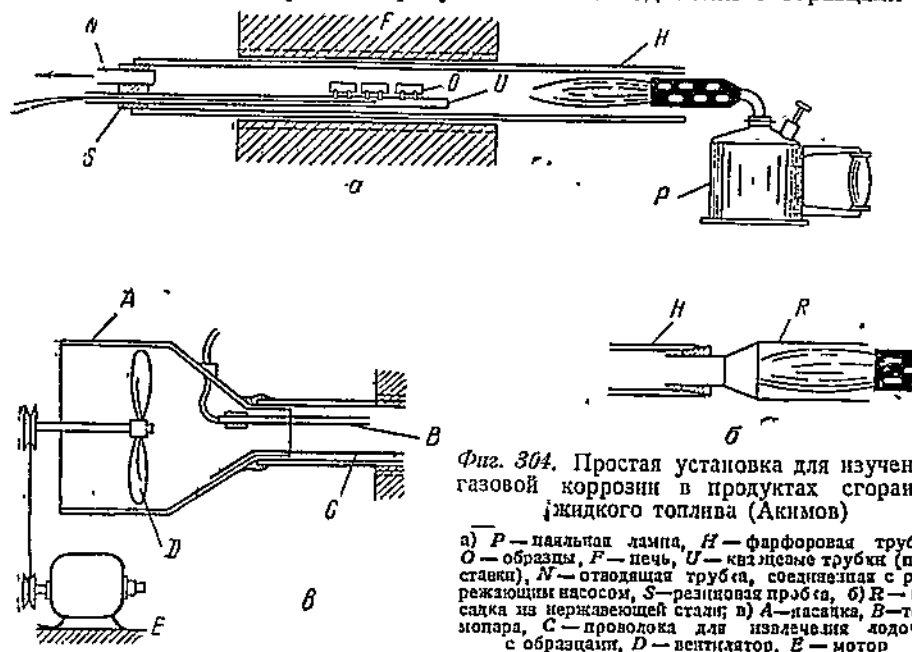
Фиг. 303. Установка для изучения газовой коррозии металлов (Акимов)

H — фарфоровая трубка, F — печь, S_1, S_2 — резиновые пробки, N_1 — трубка, подающая газ, N_2 — трубка, отводящая газ, T — термометр, L — термостат для холодных сплавов термопары, mV — милливольтметр, TR — терморегулятор, G — склянка с H_2SO_4 , R — реометр, V — кварцевые трубки — подставка, O — образцы, I — металлические подставки

насыщать воздух водяными парами, то либо пропускают воздух через несколько склянок с водой, в которых поддерживается данная температура, либо в случае необходимости большого количества пара в воздухе смешивают воздух с струей пара при помощи простого смесителя, изображенного на фиг. 303, д. Если испытание ведут в среде какого-либо газа (O_2 , Cl_2 , SO_2 и т. д.), то пользуются бомбами или газометрами с соответствующими очистительными устройствами. Если газ действует на каучук, то, конечно, исключена возможность применения резиновых пробок и приходится применять кварцевую трубу и кварцевый шлиф, подобно тому, как изображено на фиг. 306.

При пользовании установкой, изображенной на фиг. 303, можно применить в качестве показателя коррозии либо увеличение, либо потерю в весе после удаления продуктов коррозии. Опыт ведется таким образом, что на подставки I , укрепленные на трубках V , помещают взвешенные образцы и вносят их в печь, одновременно закрывая отверстие трубы H пробкой S_1 . В случае испытания в воздухе печь уже может быть нагрета до требуемой температуры. В случае испытания в иных газах образцы вносятся в холодную

или слабо подогретую печь, пропускают некоторое время газ до вытеснения всего воздуха из системы и затем устанавливают определенный ток газа и повышают температуру до требуемой, все время регулируя по реометру скорость газового потока. По окончании опыта пробки открывают и одновременно выдвигают кварцевые подставки с образцами. Последние быстро снимают с металлических подставок, переносят в тигли с крышками во избежание потери окислы при остывании (если определяют увеличение в весе) и ставят тигли с образцами в эксикатор. Затем производят взвешивание образцов с окислы или же удаление продуктов коррозии и взвешивание образцов, смотря по принятому показателю коррозии. Следует отметить, что длина проводов термопары T и шланга, подводящего газ, должна быть достаточной, чтобы не мешать полному и быстрому извлечению подставки с образцами из



Фиг. 304. Простая установка для изучения газовой коррозии в продуктах сгорания жидкого топлива (Акимов)

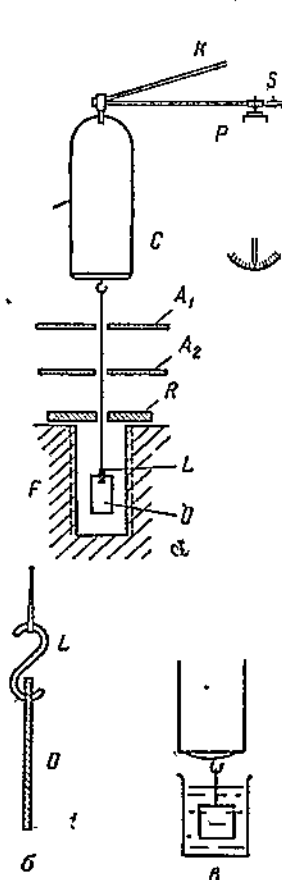
а) P — паяльная лампа, H — фарфоровая трубка, O — образцы, F — печь, U — кварцевые трубки (подставки), N — отводящая трубка, соединяемая с разрежающим насосом, S — разрежающая проба, б) R — насадка из нержавеющей стали; в) A — насадка, B — термопара, C — проводка для извлечения лодочки с образцами, D — вентилятор, E — мотор

печи. Если нежелательно применять длинный шланг для подвода газа, то перед окончанием опыта следует закрыть кран подводящей трубки и отсоединить шланг. При диаметре трубы 60—65 мм, длине трубы 900—1000 мм и длине печи 400—500 мм можно одновременно испытывать 6 цилиндрических образцов $d=10$ мм, $l=25$ мм. Если колебания напряжения в сети не слишком велики, то можно обходиться и без терморегулятора с помощью обычных реостатов, но в этом случае требуется постоянное наблюдение за установкой.

Для изучения газовой коррозии в продуктах сгорания топлива было создано довольно много разнообразных установок. Эти исследования в особенности были стимулированы необходимостью разработки материалов для клапанов автомобильных, тракторных, танковых и авиационных моторов. Часто для создания требуемой газовой среды использовался мотор небольшой мощности. Установка получалась громоздкой и неудобной в эксплуатации. Поэтому в последнее время пошли по пути конструирования приборов, в которых можно осуществлять сжигание топлива с таким же отношением газа и воздуха, как и в моторе, и подвести полученный газ (выхлопной газ) к испытуемым образцам, находящимся в электрической печи и нагреваемым до требуемой температуры. Установка этого типа позволяет вводить в жидкое топливо антидетонаторы (например, наиболее распространенный ТЭС) и изучать влияние

содержания антидетонатора в продуктах сгорания топлива на коррозионную стойкость клапанного материала.

Весьма простая установка для испытания коррозионной стойкости металлов в среде выхлопных газов изображена на фиг. 304. Газ получается за счет сжигания жидкого топлива при помощи паяльной горелки *P* и засасывается в фарфоровую трубу *H*, для чего трубка *N* соединяется с сильным разрежающим насосом. Образцы помещаются на металлических подставках и кварцевых трубках, лдвигаемых с левой стороны прибора. Количество газа регулируется отодвиганием и вдвиганием насадки лампы *P*. Если



Фиг. 305. Прибор для определения кривой газовой коррозии в воздухе — время.

K — коромысло весов, *P* — паяльная горелка, *S* — вакуумметр, *M* — линейка, *T* — подпорная трубка, *C* — чашка весов, *A1*, *A2* — шкалы из картона, *H* — крышка печи, *F* — печь, *L* — крепление образца, *O* — образец

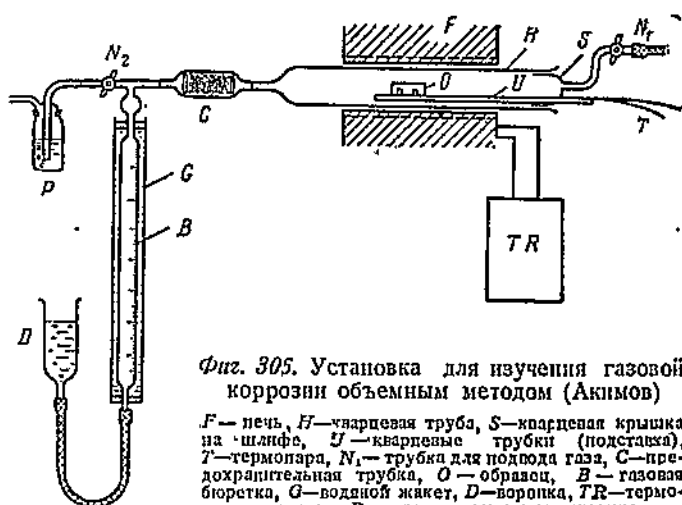
есть опасность повреждения трубки от факела пламени, в фарфоровую трубу с правой стороны вставляется насадка *R*, сделанная из нержавеющей стали, как показано на фиг. 304, б. Если мощность режущего насоса недостаточна для засасывания продуктов сгорания, можно в левой части установки так же осуществить насадку с вентилятором, как показано на фиг. 304, в. В этом случае нужно отказаться от помещения образцов на кварцевых трубках и перейти, например, к фарфоровым лодочкам, как показано на фиг. 302. Термометру можно поместить в правой части установки или же устроить вывод проводов термометра через железный кожух насадки.

Конечно, описанная примитивная установка (фиг. 304) не дает возможности поддерживать постоянными состав газа и соотношение между газом и воздухом и анализировать состав продуктов горения. Поэтому результаты испытания имеют скорее сравнительный характер. Тем не менее, и эта простая и несовершенная установка позволяет получить практически интересные данные (влияние антидетонатора ТЭС, содержания серы в топливе и т. п.). Установка должна быть помещена под хорошей тягой, особенно если работают с добавкой ТЭС в топливо, так как в этом случае продукты сгорания топлива ядовиты. В качестве показателя коррозии выбирают увеличение или же потерю в весе. При исследовании газовой коррозии, так же как и при других методах коррозионных испытаний,

желательно получить в результате испытания не одно значение средней скорости коррозии за выбранный промежуток времени, а всю кривую коррозии — время. Если пользоваться обычными весовыми показателями, то для построения такой кривой нужно значительное число образцов и, следовательно, отдельных опытов. В настоящее время имеется ряд методов, позволяющих получить всю кривую коррозии — время от одного образца.

На фиг. 305 изображена установка, часто называемая термовесами. К левой чашке весов на длинной платиновой нити на нихромовом или серебряном крючке подвешивается образец в виде небольшой пластинки (обычно 15×30 мм или 20×50 мм). Образец входит в электрическую печь. Вся система предварительно уравнивается.

На главной оси весов (призма) прикрепляется небольшое зеркальце S , что позволяет производить отсчет отклонения; весов по телескопической трубке T . За счет процесса коррозии вес образца увеличивается, что и регистрируется сначала по отклонению зеркальца, более грубо по отклонению стрелки и, наконец, по разновесам, помещаемым на правую чашку весов для уравнивания рычага весов. Крышка R и экраны (A_1 и A_2) защищают чашку весов от конвекционных токов теплого воздуха и излучения от печи. Предварительно производится тарировка всей установки, чтобы заранее знать, какому увеличению веса соответствуют отклонения рычага, отмечаемые по зеркальному отсчету или по стрелке. Для уменьшения влияния случайных толчков во время



Фиг. 305. Установка для изучения газовой коррозии объемным методом (Акимов)

F — печь, H — кварцевая труба, S — кварцевая крышка на шлифе, U — кварцевые трубки (подставка), T — термopара, N_2 — трубка для подвода газа, C — предохранительная трубка, O — образец, B — газовая бюретка, G — водяной жакет, D — воронка, TR — терморегулятор, P — предохранительная склянка

измерения полезно к правой чашке весов пристроить демпфер, представляющий алюминиевый цилиндр, погруженный в сосуд с трансформаторным маслом (фиг. 305, a).

Следует тщательно следить за тем, чтобы нить не касалась экранов и крышки. Установка подобного рода неоднократно использовалась для построения кривой коррозии—время при изучении газовой коррозии в воздухе. Так как необходимо иметь достаточно широкое отверстие в крышке для прохода нити, установку, вероятно, трудно применить для исследования коррозии в среде какого-либо другого газа кроме воздуха.

На фиг. 306 представлена установка для изучения газовой коррозии с использованием в качестве показателя коррозии объема израсходованного на реакцию газа. Мы уже знаем (§ 5), что объемные методы обладают гораздо большей чувствительностью, чем весовые, и, кроме того, позволяют от одного образца получить всю кривую коррозии—время. Кварцевая труба H имеет с одной стороны кварцевую крышку S (на шлифе) с впадинами кварцевыми трубками U , несущими подставки для образцов. Через одну из трубок проходит термopара. Газовая бюретка B , помещенная в ватержакет, снабженном термометром (не показан на чертеже), служит для измерения объема газа, поглощаемого в ходе процесса. При помощи воронки D можно снова привести уровень жидкости к начальному значению. Между бюреткой B и трубой H находится трубка C , заполненная стеклянной ватой. Жидкость в бюретке должна обладать низкой упругостью паров и не реагировать с газом, в котором ведется испытание. Если газ растворяется в жидкости, то предварительно жидкость должна быть насыщена газом. Перед опытом все пространство прибора с помещенными в нем образцами должно быть заполнено газом. При

этом уровень жидкости в бюретке поднятием воронки должен быть доведен возможно выше (почти заполнен шарик вверху бюретки). Это необходимо для того, чтобы в бюретке также не осталось воздуха. Затем, не прекращая тока газа через прибор, опускают уровень жидкости в бюретке до нулевого положения и повышают до требуемой температуры печи. Закрывают краны N_2 —

N_1 и начинают отсчеты по бюретке.

Склянка P заполняется той же жидкостью, что и бюретка, и служит в качестве предохранительного клапана про-

тив сообщения атмосферы печи с внешним воздухом.

При точных исследованиях желательно все соединения между отдельными частями прибора (C , B , P) делать на стеклянных спаях, по возможности исключая каучук. Подвод газа трудно осуществить без каучука, так как необходимо открывать крышку и выдвигать трубки с образцами; но и в этом случае можно ограничиться минимумом каучука и в конце опыта разъединить подводящую трубку от отрезка каучуковой трубки, соединяющего прибор с источником газа.

При проведении опытов в атмосфере воздуха, конечно, многие предосторожности отпадают.

Наконец, можно воспользоваться в качестве критерия коррозии изменением электрического сопротивления образца (гл. VII, § 3) за счет разрушения металла газовой коррозией. Прибор этого типа показан на фиг. 307. Образец в виде проволоочной спирали O помещен в кварцевую трубу H , проходящую через печь F . Крышка K трубы тоже из кварца на шлифе; концы проволоки проходят через трубки и защищены цементом, выдерживающим некоторый нагрев. Если сильно удлинить трубки U и если испытуемый материал не слишком теплопроводен, то можно для уплотнения воспользоваться менее термостойкой замазкой. Через трубку S_1 газ подводится, а через S_2 выводится из трубы H . Обычно опыт ведут при закрытых кранах, т. е. с постоянным объемом газа или же при слабом токе

Фиг. 307. Прибор для определения кривой газовой коррозии — время по изменению электросопротивления (Акимов)

O — образец, H — трубка, S_1, S_2 — краны для пуска и выпуска газа, K — крышка, F — печь, U — уплотнение проволоки в трубах, R — мостик для измерения сопротивления, P — трубка или образец из окислителя
Термопара не показана

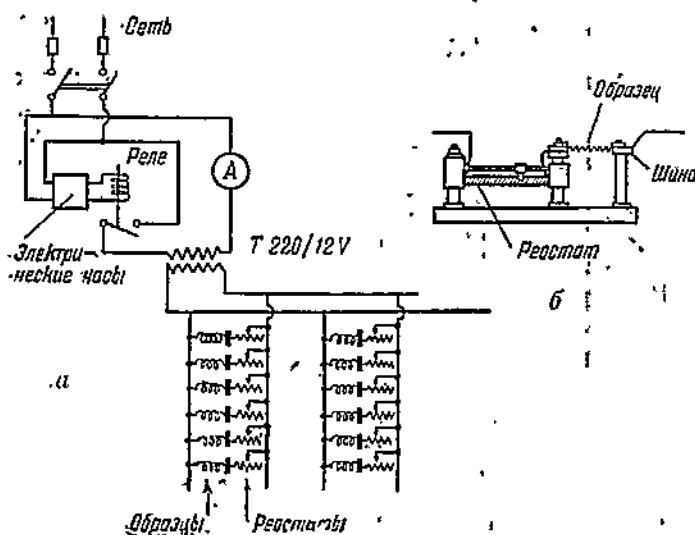
газа через всю систему. Сопротивление образца будет при высокой температуре меняться не только за счет газовой коррозии, но и за счет температурного коэффициента электросопротивления самого материала. Поэтому опыт ведут следующим образом: определяют сопротивление при комнатной температуре, затем поднимают температуру и выдерживают образец определенное время, охлаждают до комнатной температуры и определяют сопротивление. Снова повышают температуру, выдерживают следующий этап, охлаждают и снова измеряют сопротивление и т. д. Относя изменение сопротивления к начальному его значению (до коррозии) и к единице времени, можно определить таким образом скорость коррозии и по отдельным точкам построить всю кривую коррозии — время.

Чтобы производить отсчеты без охлаждения образца, необходимо определить сопротивление образца при температуре испытания и уже к нему относить измеримые изменения сопротивления. Это можно осуществить, либо тщательно откачивая прибор и создавая вакуум, либо заполняя прибор безусловно инертным по отношению к данному материалу газом и производя измерения при требуемой температуре. Если металл корродирует в данных

условиях относительно медленно, то можно с небольшой погрешностью считать первый отсчет сопротивления по достижении требуемой температуры нулевым и к нему относить все последующие отсчеты. В этом случае тоже не требуется охлаждения образца при проведении измерения.

Иногда опыт усложняется тем, что проволоку наматывают на трубку или штабик из огнеупора (фиг. 307, б, в). Это требуется в тех случаях, когда хотят проверить, как влияет на газовую коррозию контакт проволоки с огнеупором. Если защитная пленка на образце реагирует с материалом огнеупора, образуя легкоплавкие соединения, то скорость разрушения проволоки может ускориться во много раз.

Существуют многочисленные методы определения "долговечности" проволоки, т. е. срока службы проволоки в газах либо до полного перегорания,



Фиг. 308. Установка для определения долговечности проволоки для нагревательных элементов (по Хессенбрух)

либо до обусловленного повышения сопротивления. Ряд таких методов стандартизован, например метод, рекомендуемый А. С. Т. М. Эта характеристика, однако, довольно сложна и связана она не только с газовой коррозией материала.

Простая установка для определения долговечности проволоки изображена на фиг. 308. Фиг. 308, а представляет электрическую схему, понятную из чертежа, а 308, б — устройство самого прибора. Температура проволочных спиралей (образцов) регулируется при помощи движковых реостатов и измеряется обычно с помощью оптического пирометра. Электрические часы и реле через определенные промежутки времени включают и выключают ток, — это делает испытание более жестким, так как ведет к некоторому нарушению защитной пленки при охлаждении.

Установка, размер образцов и весь порядок ведения опытов тщательно застандартизованы.

Наряду с количественными определениями фиксация внешнего вида образцов после газовой коррозии так же необходима, как и при исследовании электрохимической коррозии.

Весьма ценные данные получают также при микроскопическом исследовании сечения прокорродированного образца. Это особенно относится к случаям газовой коррозии при высоких (для железа и стали более 1000°)

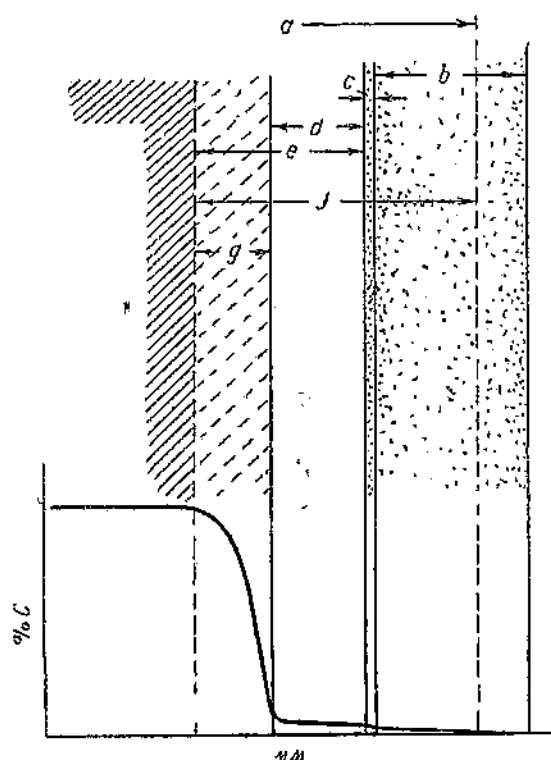
температурах, когда возможно развитие интеркристаллитной коррозии. Микроисследование должно охватить по возможности не только сам металл, но и защитную пленку продуктов коррозии на образце и переходную область от металла к пленке. Микроисследование следует производить как на нетравленном шлифе, так и после травления и выяснения структуры самого металла. При изучении газовой коррозии сталей особое внимание с практической

точки зрения должны привлечь два обстоятельства:

- 1) наличие или отсутствие интеркристаллитной коррозии,
- 2) толщина обезуглероженного слоя.

Обезуглероживание поверхности стали может весьма сильно влиять на эксплуатационные свойства деталей, так как твердость и прочность обезуглероженного слоя сильно понижены. Кроме того, наличие обезуглероженного слоя понижает предел усталости детали, что особенно важно для таких деталей, как трубчатые авиационные конструкции, коленчатые валы и шатуны моторов, оси, рессоры и т. д. По большей части обезуглероженный слой не бывает резко отграничен от основного материала, наблюдается более или менее широкая зона с пониженным содержанием углерода. Обычно в технических условиях делаются оговорки, как измерять толщину обезуглероженного слоя. Часто к слою чистого феррита прибавляют 0,25 общей толщины переходного слоя, и это является общей условной мерой толщины обезуглероженного слоя.

На фиг. 309 дана схема истинного и видимого обезуглероженного слоя. Разница между толщиной истинного и видимого слоя



Фиг. 309. Схема строения обезуглероженного слоя на стали (Акимов)

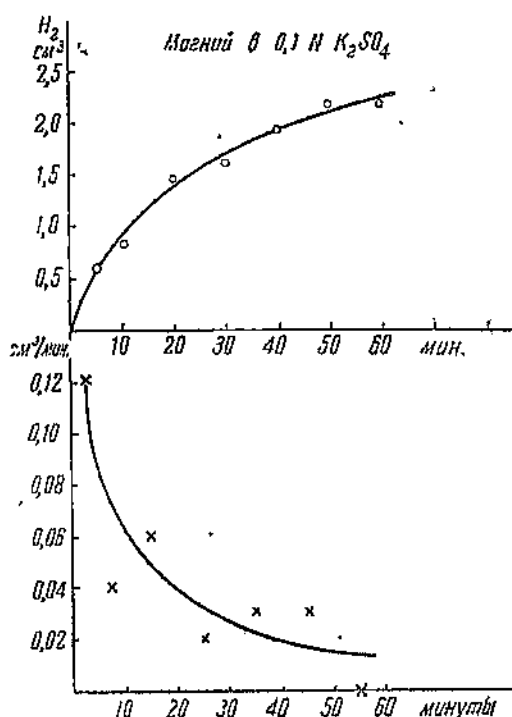
a — начальная внешняя граница металла, b — толщина пленки продуктов коррозии, c — толщина переходного слоя от пленки к металлу, d — толщина видимого обезуглероженного слоя, полное обезуглероживание — структура чистого феррита e — толщина видимого обезуглероженного слоя (полное + частичное обезуглероживание), f — толщина истинного обезуглероженного слоя, g — толщина частично обезуглероженного слоя.

обезуглероживания связана с тем, что часть обезуглероженного слоя превращена в окислы. На этой же диаграмме показано изменение содержания углерода в слое.

§ 9. Обработка результатов коррозионных испытаний [22, 23, 24]

При проведении научно-исследовательских работ по коррозии металлов приходится применять самые разнообразные приемы обработки экспериментального материала в зависимости от характера задачи и цели исследования. Ознакомление с такого рода методами получается при изучении литературы предмета; было бы весьма затруднительно излагать эти приемы вне связи с конкретной задачей исследования. Тем не менее можно остановиться на некоторых простейших способах обработки экспериментальных данных, которые наиболее часто встречаются в заводской практике.

В гл. VII уже было сказано, что настоящее представление о коррозионной стойкости материала дает не отдельно взятое значение скорости коррозии в какой-то момент времени, а вся кривая коррозия — время. Сравнить металлы по их коррозионной стойкости надо по этим кривым, а не по отдельным значениям скорости. Поэтому в лаборатории прежде всего приходится строить кривые коррозия — время, которые и являются основной коррозионной характеристикой материала. Кроме кривой коррозия — время ($K-t$) часто оказывается необходимой и кривая скорость коррозии — время $\left[\frac{dK}{dt}-t\right]$. Для приблизительного построения этой кривой можно воспользоваться следующим приемом. Считаем, что в промежутки между измерениями скорость коррозии равномерна, тогда разности между последовательными значениями коррозии, деленные на соответствующие промежутки времени, дадут значения скорости коррозии. Эти значения следует относить к времени, среднему между промежутками измерения (табл. 31 и фиг. 310).



Фиг. 310. Пример построения кривых коррозия — время и скорость коррозии — время

Таблица 31

Экспериментальные данные коррозия — время и скорость коррозии — время для магния в растворе 0.1 K_2SO_4 , определенные по методу измерения объема выделившегося водорода

Время от начала опыта, мин.	Время между отсчетами, мин.	Объем водорода, см ³	Δv между отсчетами, см ³	$\Delta v/\Delta t$ скорость коррозии, см ³ мин.	Время, к которому следует относить значения скорости, мин.
5	5	0.6	0.6	0.12	2.5
10	5	0.8	0.2	0.04	7.5
20	10	1.4	0.6	0.06	15
30	10	1.6	0.2	0.02	25
40	10	1.9	0.3	0.03	35
50	10	2.2	0.3	0.03	45
60	10	2.2	0.0	0.0	55

Если даже нет возможности построить всю кривую коррозия — время, то все же сравнение коррозионной стойкости различных материалов необходимо производить по крайней мере при двух разных значениях продолжительности времени испытания.

Чрезвычайно важен вопрос о сходимости лабораторных и полевых испытаний. Вообще при сравнении коррозионной стойкости различных металлов часто

коррозионную стойкость материала, поведение которого в практических условиях хорошо известно, принимают за 100.

На фиг. 311 приведены данные лабораторных и полевых испытаний ряда сталей, причем коррозионная стойкость обычной среднеуглеродистой стали (X2) принята за 100. Лабораторные испытания производились во влажной камере двумя методами:

1) обрызгивание раствором 0.25% H_2SO_4 ,

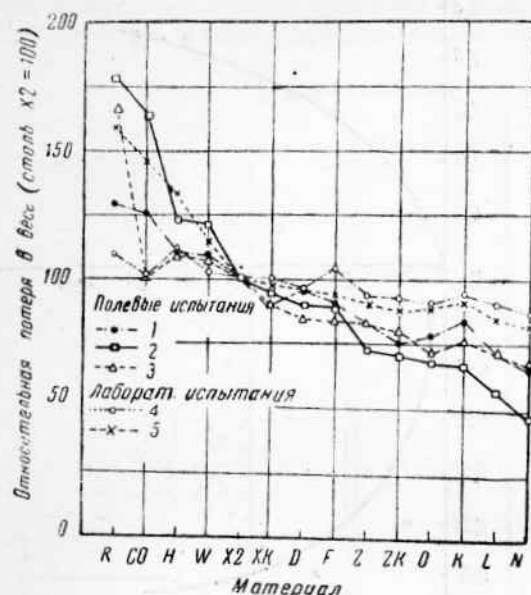
2) обрызгивание раствором 0.06% $NaCl + 0.05\%$ H_2SO_4 . Полевые испытания велись в трех различных районах: Стокбридж, Шеффилд, Кэлшотт.

Приведенная диаграмма позволяет сделать следующие выводы:

1) полевые испытания обнаруживают более резкую разницу в устойчивости различных сталей, нежели лабораторные испытания;

2) результаты испытаний в камере с обрызгиванием по второму методу более близки к данным полевых испытаний, чем при первом методе.

На фиг. 312 представлены результаты испытания сталей в лаборатории (влажная камера, два метода) и в полевых условиях при различной продолжительности испытаний. Из этой диаграммы следует, что если для хромистой, медистой и обычных сталей и лабораторные и полевые испытания дают качественно одну и ту же картину, то для хромо-медистых сталей данные полевых испытаний и результаты испытаний во влаж-



Фиг. 311. Сравнение результатов лабораторных и полевых испытаний в атмосфере

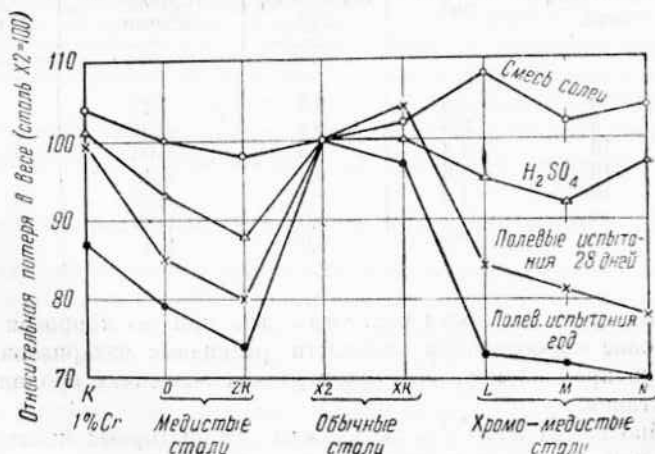
R — шведское сварочное железо, CO — карбонильное железо, H — астон-железо, W — мартеновское железо, X2, XK — обычные среднеуглеродистые стали, D — страфордшайское сварочное железо, F — рельсовая сталь, Z, ZK, O — медистые стали, K — 1% хромистая сталь, L, N — хромо-медистые стали

Полевые испытания

1 — Стокбридж, 2 — Шеффилд, 3 — Кэлшотт

Лабораторные испытания во влажной камере

4 — раствор 0.25% H_2SO_4 , 5 — раствор 0.06% $NaCl$, 0.05% H_2SO_4



Фиг. 312. Сравнение результатов лабораторных и полевых испытаний

ной камере с обрызгиванием смесью солей резко расходятся. Следует опять отметить, что значительно более резкая разница в поведении сталей обнаруживается в полевых испытаниях, тогда как лабораторные данные дают значительно меньшее расхождение.

На фиг. 313 изображены результаты испытания стальных проволок на атмосферную коррозию при использовании трех различных показателей коррозии: разрушающей нагрузки, потери в весе и изменения толщины. Данные показывают, что все три показателя одинаково оценивают коррозионную стойкость различных материалов.

В табл. 32 приведены данные о сходимости результатов полевых (море) и лабораторных испытаний.

Таблица 32

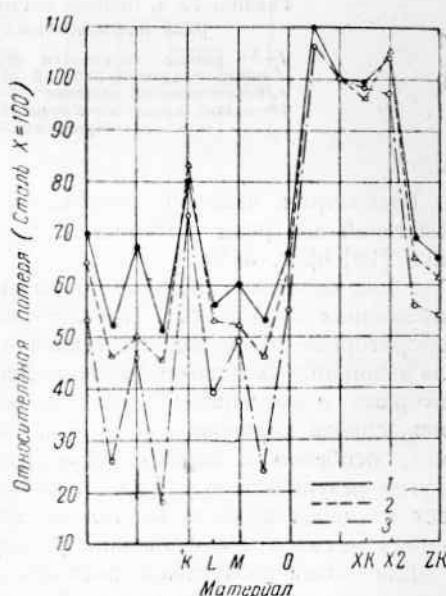
Относительная коррозия различных железных материалов при испытании в естественных условиях (Бристольский канал) и в искусственной морской воде

(Значения для железа приняты за 100. Определялась потеря в весе)

Материал	Естественные условия	Лабораторные условия
Полированная нержавеющая сталь . . .	54	6
Хромо-никелевая сталь	69	91
Ковкое железо	100	100
Чугун	112	105
Углеродистая сталь	126	109

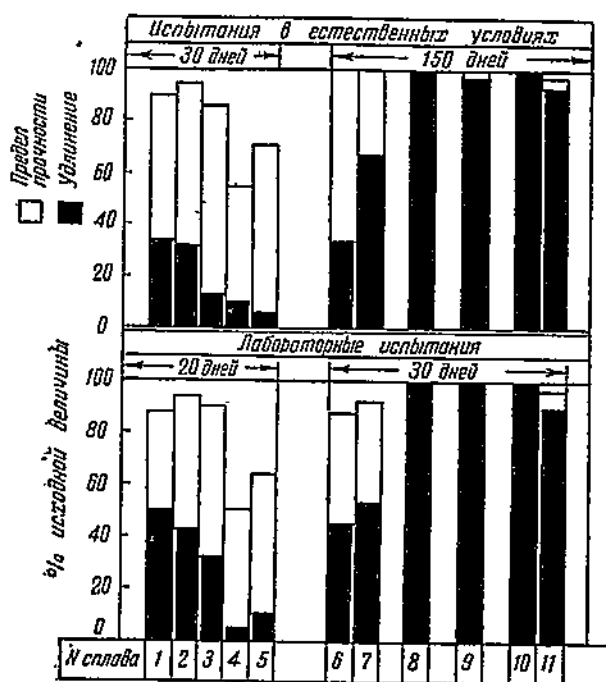
Скорость коррозии для железа принята за 100. Видно, что порядок расположения материалов по химической стойкости сохраняется как для лабораторных, так и для полевых испытаний. Обращает на себя внимание большая разница в результатах для нержавеющей стали. В то время как в естественных условиях нержавеющая сталь только в два раза более устойчива, чем железо, по результатам лабораторных испытаний эта же сталь устойчивее железа более чем в 15 раз.

На фиг. 314 представлены результаты сравнения лабораторных и полевых испытаний для ряда алюминиевых сплавов. Здесь сравниваются показатели механических свойств после коррозии в процентах от первоначальной величины. Из диаграммы следует, что изменения и предела прочности, и удлинения хорошо оценивают коррозионное поведение сплавов. Обращает на себя внимание прекрасная сходимость результатов лабораторных и полевых испытаний, объясняющаяся, по всей вероятности, тем, что и в естественных условиях и в лаборатории образцы испытывались одинаковым образом (переменное погружение).



Фиг. 313. Соответствие между потерей толщины, потерей в весе и потерей в разрушающей нагрузке железных и стальных проволок в результате атмосферной коррозии (10. S. W. g. Wires)

1 — разрушающая нагрузка, 2 — вес, 3 — толщина, X2, XK — обыкновенная сталь, ZK, O — меднохромистая сталь, K — хромистая сталь, L, M — меднохромистая сталь



Фиг. 314. Сходимость лабораторных испытаний (3% NaCl, переменное погружение) и полевых испытаний (Кильская гавань, 12 ч. полное погружение, 12 ч. на воздухе) для ряда алюминиевых сплавов (по Бреннеру)

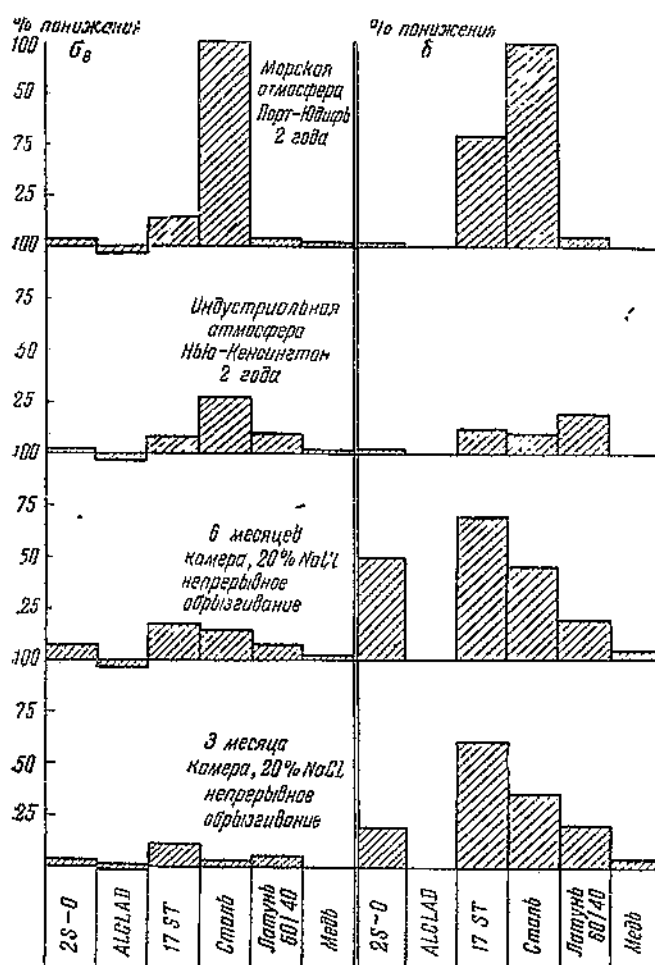
1-5 — разные термически обрабатываемые сплавы, 6-7 — сплав 1 после различной анодной обработки и промасливания, 8 — сплав 1, плакированный сплавом Al-Mn, 9 — сплав 4, плакированный Al, 10 — сплав 2, анодно обработанный и промасленный, 11 — сплав 9, анодно обработанный и промасленный

Рассмотрим, наконец, результаты сравнительных полевых и лабораторных испытаний для ряда материалов, проведенные Алюминиевой компанией Америки [10] (фиг. 315).

Здесь сравнение ведется по уменьшению предела прочности и удлинения, выраженных в процентах. Прежде всего следует отметить, что в то время как лабораторные и полевые испытания дают приблизительно сходные результаты для алюминиевых сплавов, наблюдается большое расхождение для железа. В лабораторных испытаниях (3 мес.) по изменению предела прочности получается лишь слабая коррозия, тогда как этот же показатель при полевых испытаниях, особенно в морской атмосфере (порт Юдифь — 2 года), дает совсем другие результаты и указывает на сильную коррозию. Это лишний раз указывает на необходимость весьма осторожно подходить к использованию ускоренных методов при сравнении разнородных материалов.

Еще более разительное расхождение в результатах полевых и лабораторных испытаний можно видеть на фиг. 316, где сопоставлены данные для сталей и алюминиевых сплавов. По ординате потеря механических свойств отложена в логарифмической шкале.

Во многих случаях, и в лаборатории и в полевых условиях приходится проводить массовые коррозионные испытания, включающие большое число образцов — сотни и даже тысячи. Ценные выводы в этом случае могут быть получены на основании статистической обработки результатов исп



Фиг. 315. Влияние коррозии на механические свойства листовых образцов толщиной 1,5 мм (среднее по крайней мере из 5 образцов) (по данным Дикс)

Введем следующие обозначения: число измерений или численных результатов опытов ν , среднее арифметическое из всех измеренных величин m , отклонение индивидуальных значений измеренных величин $a_1, a_2, a_3, a_4 \dots$ от среднего m :

$$\delta_1 = m - a_1, \delta_2 = m - a_2, \delta_3 = m - a_3, \dots$$

Сумма квадратов всех отклонений от среднего $\sum \delta^2$. Тогда вероятная ошибка S данной серии измерения будет равна:

$$S = \theta \sqrt{\frac{\sum \delta^2}{\nu(\nu-1)}} \quad (138)$$

Коэффициент θ зависит от числа измерений ν . Ниже даны значения θ в зависимости от ν :

ν	θ
2	1,000
3	0,816
4	0,766
5	0,740
6	0,728
7	0,718
10	0,703
∞	0,674

Выражение (138) дает абсолютное значение ошибки, и если мы хотим сравнивать ошибки при различных испытаниях, то пользоваться этой величиной неудобно. В этом случае применяют, так называемый показатель точности P ,

выражающий отношение вероятной ошибки к среднему значению измеренных величин в процентах:

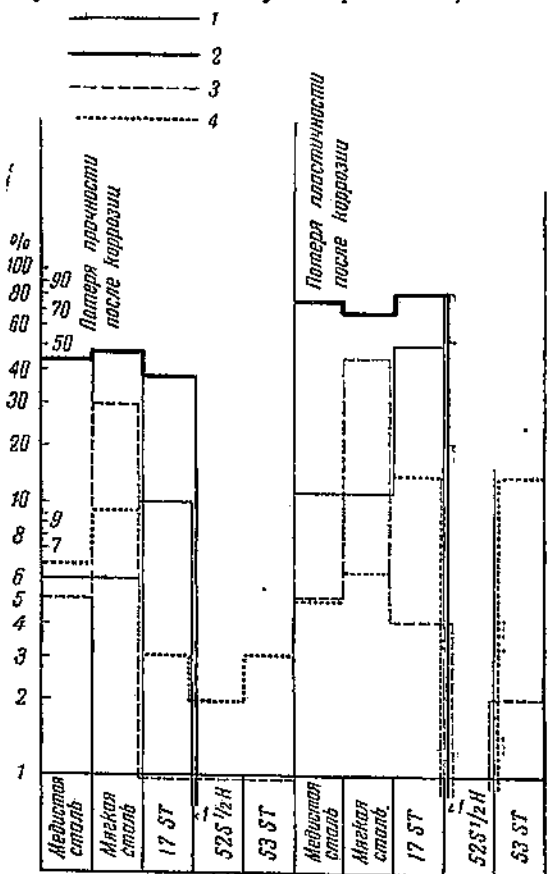
$$P = \frac{S}{m} \cdot 100\% \quad (139)$$

Из приведенного выражения (138) следует, что вероятная ошибка, т. е. точность экспериментальных данных, зависит от двух разных факторов: от точности самого эксперимента и связанной с этим величины δ и от числа измерений n .

Чем меньше отклонение каждого данного измерения от среднего $\bar{x}$ и чем больше число измерений n , тем меньше вероятная ошибка, т. е. тем выше точность испытания. Отметим еще, что с увеличением числа опытов n вероятная ошибка понижается не только вследствие увеличения знаменателя под корнем в выражении для S (138), но и потому, что с повышением n уменьшается значение коэффициента θ .

В свою очередь, уменьшение $\sum \delta^2$ в выражении для S зависит от следующих факторов.

1. Точность контроля внешних условий коррозии (состава среды, скорости движения раствора, температуры и т. д.). Понятно, что для двух опытов с одними и теми же образцами



Фиг. 316. Влияние коррозии на механические свойства листовых образцов толщиной 1,5 мм (среднее из трех образцов) (по данным Дикс)

1 — плазменная камера, перегретое облучивание 3,5% NaCl 4 недели, 2 — то же 26 недель, 3 — морская атмосфера, порт Юдифь, 1 год, 4 — промышленная атмосфера, Нью-Кенсингтон, 1 год

будут получаться несколько отличные значения результатов, если температуры опытов заметно различались или состав среды был не совсем тот же и т. д.

2. Точность, с которой производится измерение показателя коррозии (взвешивание, измерение глубины питтинга, определение механических свойств до и после коррозии, измерение объема выделившегося водорода или поглощенного кислорода и т. д.).

Ошибки, происходящие от каждой отдельной стадии коррозионного испытания, перемешиваются. Если, например, ошибка от несовершенства контроля внешних условий равна 2^0 , а ошибка от неточности измерения показателя коррозии $2,5^0$, то общая ошибка уже будет $2,5 \cdot 2 = 5^0$.

3. Однородность образцов. Чем сильнее будут отличаться образцы друг от друга по составу, структуре, состоянию поверхности, случайным дефектам, тем больше будет отклонений от среднего образца, и тем ниже будет точность испытания. При проведении теоретических работ часто имеется возможность

выбирать для экспериментов достаточно однородный материал и таким образом свести к минимуму ошибку от неоднородности образцов. В большинстве практических испытаний приходится иметь дело с материалом, имеющим некоторую (неизвестную по большей части) степень неоднородности, связанную с технологией изготовления материала или полуфабриката. Удастся исключить из испытания только явно дефектные образцы материала, например, с видимыми пороками поверхности или не удовлетворяющие нормальным техническим условиям.

Обычные технические материалы, с которыми приходится иметь дело при коррозионных испытаниях, например, листы, прутки, поковки, еще в большей степени отливки, обладают некоторой неоднородностью в разных своих частях за счет явлений ликвации, сегрегации, усадки, наличия газов и т. д. Поэтому образцы, вырезанные из одного и того же листа или прутка, в той или иной степени отличаются один от другого, что и проявляется в результатах коррозионных испытаний, даже при самой совершенной методике и весьма тщательной работе. Особенно большое расхождение в результатах коррозионных испытаний дают магниевые сплавы.

Таким образом, повышения точности испытаний можно достигнуть двумя различными путями:

- 1) улучшением методики и точности работы,
- 2) увеличением числа образцов.

Очевидно, первый путь имеет свои пределы. Улучшение методики часто связано с нежелательным усложнением аппаратуры и приемов работы. Кроме того, неоднородность образцов материала, с которым приходится иметь дело при коррозионных испытаниях, создает неизбежные ошибки, не устранимые даже при самой тонкой методике. Поэтому приходится использовать одновременно два пути: до некоторого предела улучшать методику и увеличивать число параллельных испытаний. Следует помнить, что чем менее однороден материал, тем больше образцов из него должно быть испытано в одинаковых условиях для получения надежных результатов.

Простой пример показывает, как влияет на точность испытания увеличение числа образцов. При испытании материала M были получены следующие значения потери в весе:

Образец 1	0.123 г/см ² в день
» 2	0.131 » » »
» 3	0.136 » » »

Среднее значение m будет равно:

$$m = \frac{0.123 + 0.131 + 0.136}{3} = 0.130 \text{ г/см}^2 \text{ в день.}$$

Отклонение экспериментальных значений от среднего δ будет:

Образец 1	0.007
» 2	0.001
» 3	0.006

Вероятная ошибка:

$$S = 0.816 \sqrt{\frac{(0.007)^2 + (0.001)^2 + (0.006)^2}{3(3-1)}} = 0.00328,$$

а показатель точности:

$$P = \frac{0.00328}{0.130} \cdot 100 = 2.5\%.$$

Предположим теперь, что число образцов доведено до шести, т. е. поставлено три дополнительных опыта и получены следующие значения:

Образец	4	...	0.124	г/см ² в день
»	5	...	0.129	» » »
»	6	...	0.136	» » »

Среднее арифметическое m' будет теперь равно:

$$m' = \frac{0.123 + 0.131 + 0.136 + 0.124 + 0.129 + 0.136}{6} = 0.129.$$

Отклонение от среднего будет:

Образец 1	...	0.006	Образец 4	...	0.005
2	...	0.002	5	...	0.000
3	...	0.007	6	...	0.007

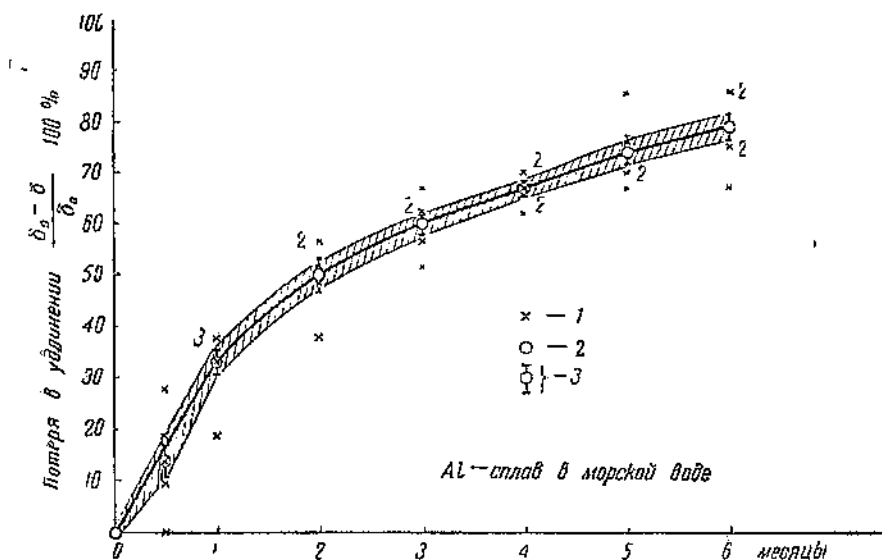
Вычислим значение S для 6 образцов:

$$S = 0.728 \sqrt{\frac{(0.006)^2 + 0.002^2 + 0.007^2 + 0.005^2 + 0.000^2 + 0.007^2}{6(6-1)}} = 0.00053.$$

Показатель точности:

$$P = \frac{S}{m} \cdot 100 = \frac{0.00053}{0.129} \cdot 100 = 0.4\%.$$

Мы видим, таким образом, что увеличение числа параллельных образцов ведет к значительному повышению точности испытания.



Фиг. 317. Пример построения кривой коррозия—время из экспериментальных значений

1 — экспериментальные значения, 2 — среднее из 5 опытов, 3 — рассеяние вероятных значений

В табл. 33 и на фиг. 317 приведен пример обработки экспериментальных данных при построении кривой коррозия—время для алюминиевого сплава в морской воде.

Таблица 33

Обработка экспериментальных данных при построении кривой коррозии — время

Листовой Al-сплав в морской воде. Все образцы из одного листа.

Показатель коррозии — уменьшение удлинения.

 $\frac{\delta_0 - \delta}{\delta_0} \cdot 100\%$. Число параллельных образцов = 5

Шифр образцов	Время, мес.	$\delta\%$	$\frac{\delta_0 - \delta}{\delta_0} \cdot 100$	Среднее, $\bar{m}$	Отклонения от среднего $n - \bar{m} = \delta$	S	$S/\bar{m} \cdot 100$ %	Примечания
A01	До коррозии	22			1			Δ, S и $S/\bar{m} \cdot 100$ относятся к $\bar{\delta}$
A02		21			0			
A03		22		21	1	0.4	2	
A04		22			1			
A05		20			1			
A1/21	0,5	18	14		0			
A1/22		17	19		5			
A1/23		21	0	14	14	3.5	25	
A1/24		15	28		14			
A1/25		19	10		4			
A11	1	17	19		14			
A12		13	38		5			
A13		13	38	33	5	2.7	7.7	
A14		14	33		0			
A15		15	38		5			
A21	2	10	52		2			
A22		9	57		7			
A23		11	48	50	2	2.6	5.5	
A24		13	38		12			
A25		9	57		7			
A31	3	7	67		7			
A32		8	62		2			
A33		8	62	60	2	2.1	3.5	
A34		9	57		3			
A35		10	62		2			
A41	4	8	62		5			
A42		7	67		0			
A43		6	70	67	3	4.4	1.6	
A44		6	70		3			
A45		7	67		0			
A51	5	5	76		2			
A52		6	70		4			
A53		6	70	74	4	2.5	3.4	
A54		7	67		7			
A55		3	86		12			
A61	6	7	67		12			
A62		5	76		3			
A63		5	76	79	3	2.7	3.4	
A64		3	86		7			
A65		3	86		7			

$$S_{cp} = 2.5; S_{cp}/\bar{m} \cdot 100 = 4$$

Литература

1. Rawdon, Kryniŭsky a. Finkeldey, Proc. Am. Soc. Test. Mater. 24, 1, 731, 1924.
2. Maass u. Wiederholt, Korros. u. Metallsch., 6, 218, 241, 265, 1930.
3. Schmidt, Z. f. Metallk., 22, 328, 1930.
4. Herzog et Chaudron, Revue de Métall. 32, 560, 1934.
5. Searle a. la Que, Proc. Am. Soc. Test. Mater. 35, II, 249, 1935.
6. Thompson a. McKay, Ind. Eng. Chem., 15, 1114, 1923.
7. Fraser, Ackerman a. Sands, Ind. Eng. Chem., 19, 332, 1927.
8. Crampton a. Mitchell, Symposium, 74, 1937.
9. Акимов и Шамин. Электрохимическая защита от коррозии охлаждающих систем, Тр. ЦАГИ, № 136, 1932.
10. Dix a. Bowman, Symposium, 57, 1937.
11. Bengough, Stuart a. Lee, Proc. Roy. Soc., A — 116, 438, 1927; A — 121, 89, 1928.
12. Акимов и Розенфельд, Применение абсорбционного метода при изучении коррозии меди. Докл. АН СССР, 26, 456, 1940.
13. Brenner, Korros. u. Metallsch., № 1, 14, 1938.
14. Mc. Adam, Коррозионная усталость цветных металлов (и др. работы). Proc. Am. Soc. Test. Mater., 27, 11, 102, 1927; 28, 11, 117, 1927; 31, 11, 259, 1931; Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 11, 355, 1927.
15. May, Impingement Attack. Ударная коррозия, J. Inst. Metals, 40, 152, 1928.
16. Brownsdon a. Bannister, Модификация аппарата для определения струевой коррозии, J. Inst. Metals, 49, № 2, 123, 1932.
17. Freeman a. Tracy. Дискуссия по докладу Borgnan and Mears, Symposium, Philadelphia 32, 1937.
18. Rutherford a. Aborn. Количественный метод для определения интеркристаллитной коррозии аустенитных нержавеющих сталей. Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng., 100, 293, 1932.
19. Russell, Pray a. Miller, Простейший метод определения склонности стали 18—8 к интеркристаллитной коррозии, Metals Technologie, T. P., 1343, September 1941.
20. Акимов, Газовая коррозия углеродистых сталей при высоких температурах, Тр. ЦАГИ, № 90, 1931.
21. Hessenbruch, Металлы и сплавы для высоких температур, ч. I. Julius Springer, Berlin, 1940.
22. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, гл. XV, Металлургиздат 1941. Испытания. Раздел. В, Методы уменьшения погрешностей.
23. Mears a. Daniels. Ошибки в коррозионных исследованиях. Trans. Electrochem. Soc. 68, 375, 1935.
24. Evans, Воспроизводимость коррозионных данных, Trans. Electrochem. Soc., 57, 415, 1930.

Глава IX

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 1. Измерение электродных потенциалов [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]

В теоретической части книги, и особенно в гл. III, многократно подчеркивалось отсутствие простой однозначной связи между измеряемым электродным потенциалом и скоростью коррозии. Поэтому измерение электродных потенциалов ни в какой мере не следует рассматривать как метод, хотя бы даже косвенный, определения коррозионной стойкости. Однако нельзя отрицать большого значения электродных потенциалов при обсуждении коррозионного поведения того или иного металла и при разборе почти каждого коррозионного процесса. В области коррозии, когда приходится иметь дело преимущественно с необратимыми электродными потенциалами, следует стремиться получить кривую электродный потенциал—время; отдельные замеры потенциала, не связанные с временем, протекшим от начала эксперимента, имеют гораздо меньшее значение. Обычно через некоторое время кривая потенциала приходит к постоянному значению. Конечные, установившиеся значения потенциала часто тоже оказываются полезными.

Если кривая $E_{\text{м}}—t$ электродный потенциал—время опускается в область отрицательных значений, то это часто указывает на увеличение более отрицательных участков на поверхности металла, например, разрывов или пор в защитной пленке. Примером этого рода может служить железо в водопроводной воде (фиг. 318).

В случае процесса коррозии с поглощением окислителя (повышающего потенциал катодных участков, а следовательно, и измеряемый общий потенциал), при ограниченном количестве окислителя в растворе или при замедленном притоке его из атмосферы, также может наблюдаться разблагораживание потенциала с течением времени.

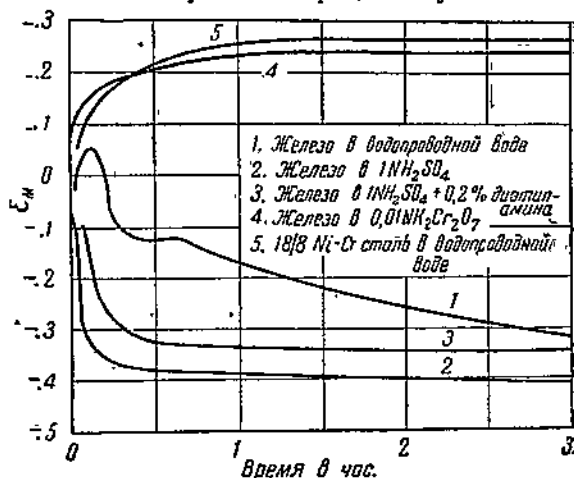
Если кривая $E_{\text{м}}—t$ поднимается в область более положительных значений, то часто такой вид кривой связан с усилением защитной пленки, например, за счет действия кислорода раствора или за счет образования защитных пленок из продуктов коррозии.

Если необратимый потенциал является потенциалом 2-го рода, то до наступления состояния, близкого к равновесному, отвечающему насыщению раствора продуктом взаимодействия металла и раствора—труднорастворимым соединением, также может наблюдаться медленное изменение потенциала.

Значительно реже кривая $E_{\text{м}}—t$ почти не изменяется со временем. Такой вид кривой может быть связан с очень быстрым установлением электродного потенциала, т. е. при обычных способах измерения начальный участок кривой не отмечается. Сюда, например, относятся многие случаи измерения потенциалов в растворах сильных окислителей (HNO_3 и др.). Этот же вид кривой может наблюдаться, если активизирующие и пассивирующие влияния (например, действие хлор-ионов и кислорода в растворе) взаимно компенси-

руг друг друга. Иногда на кривых электродных потенциалов, показывающих сравнительно медленный ход изменений, обнаруживается резкий скачок в отрицательную область, после чего снова может наблюдаться медленное облагораживание потенциала. Такого рода скачки, вероятно, связаны с внезапными разрывами в защитной пленке при накоплении внутренних напряжений при росте пленки до некоторого предела.

Помимо указанных выше элементарных типов кривых, могут встречаться и гораздо более сложные, особенно кривые с максимумами и минимумами. Более или менее обоснованный анализ такого рода сложных кривых может быть проведен лишь в редких случаях. Поэтому часто приходится довольствоваться указанием только на основные тенденции потенциала, т. е. движение кривой в положительную или отрицательную область. Обычно измене-



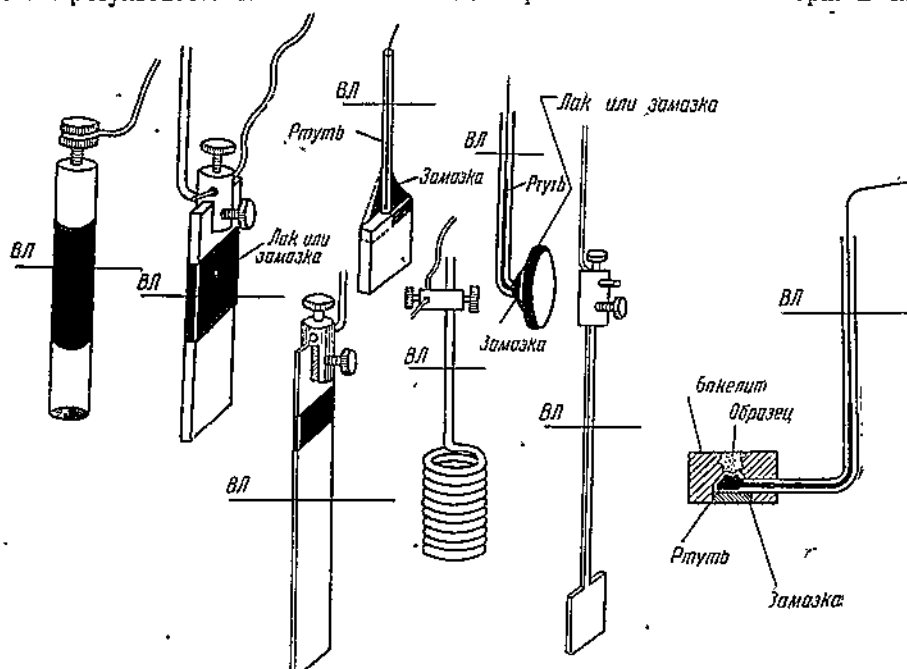
Фиг. 318. Кривые электродный потенциал (E_M)—время (t).
(по Бернс и Шу)

ния электродного потенциала сильнее в первое время после погружения электрода в электролит. Поэтому при получении кривой E_M-t следует производить измерение вначале чаще, а затем реже; например, в такой последовательности: 30 сек., 1 мин., 5, 10, 30 мин.; 1 час, 2 часа, 5, 10, 25, 50, 100 час. В случае более ориентировочных измерений можно воспользоваться примерно логарифмической шкалой времени: 10, 100, 1000, 10 000 сек. (3 часа), 100 000 сек. (30 час.). Общая продолжительность измерения зависит как от поставленной задачи, так и от характера изменения электродного потенциала. Большей частью продолжительность измерений колеблется от 24 до 250 час. Во всяком случае, в конце измерений изменение потенциала уже должно быть очень медленным. Если в ходе измерения обнаруживается нарушение плавного хода кривой, следует этот участок подвергнуть более тщательному обследованию с более короткими интервалами между измерениями, для чего приходится ставить специальные опыты.

При обычных способах измерения (компенсационный метод) трудно производить первое измерение раньше чем через 10 сек. от начала опыта, т. е. от момента соприкосновения металла и раствора. Уже само проведение измерения требует определенного времени. В зависимости от „устойчивости потенциала“, четкости „нулевой точки“ (см. ниже), знания примерного значения потенциала (по первому или предварительному опыту) и опытности экспериментатора время, потребное для проведения измерения при пользовании компенсационными методами, колеблется от 10 сек. до 1 мин.

Начальной точкой, от которой мы ведем отсчет времени при построении кривой E_M-t , служит момент соприкосновения раствора с поверх-

ностью металла. Так как металлический образец имеет некоторую протяженность, то момент этот получается размытым. Условно можно считать нулевой точкой момент соприкосновения с раствором середины образца. При не очень медленном прилипании раствора нулевая точка во всяком случае размыта не более чем на 1—2 сек. Число параллельных измерений (т. е. число измерений на точку из разных опытов) зависит от однородности получаемых результатов. Минимальное число параллельных опытов — три. В слу-



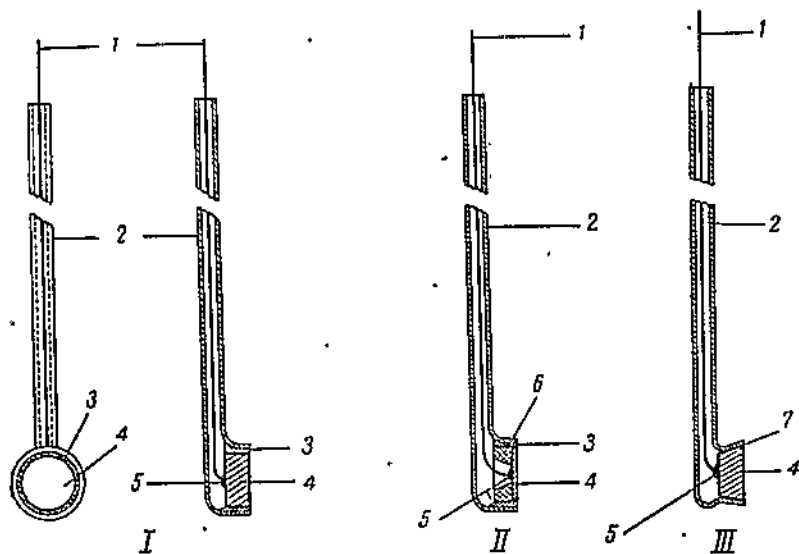
Фиг. 319. Образцы для измерения электродных потенциалов (Акимов)
ВЛ—ватерлиия

чае большого разброса точек приходится ставить большее количество опытов (10 и более) и соответственно обрабатывать и изображать результаты (гл. VIII, § 9).

В теоретической части мы уже указывали, что интересные данные получаются при систематическом изучении электродного потенциала металла или сплава в зависимости от изменения состава среды (кривые E_x — pH , E_x — C , где C —концентрация электролита) или же при неизменной среде в зависимости от изменения состава и структуры сплава. В этом случае возникает вопрос, какие же соответственные значения выбирать на кривой потенциал—время для построения подобного рода диаграмм. Этот вопрос теоретически еще не разбирался и, повидимому, не имеет какого-либо однозначного решения. Практически большей частью приходится строить диаграммы как по данным, относящимся к началу опыта (например, 30-секундные или 10-минутные, или получасовые значения), если только за это время потенциал успевает установиться настолько, что мы не рискуем впасть в ошибку из-за неточностей измерения, так и по данным, относящимся к концу измерения, т. е. по установившимся значениям (через 24 часа или 100 час., или даже более). Все же построение по начальным значениям, повидимому, более целесообразно, так как начальные значения потенциала менее изменены всякими побочными влияниями.

Подготовка образца. Образцы для измерения электродных потенциалов могут быть чрезвычайно разнообразны по форме (фиг. 319). При-

обычном компенсационном методе измерения поверхность образца не должна быть слишком мала; в этом случае поверхность электрода варьирует от 0.2 до 10 см². Особенно следует рекомендовать образцы, предложенные Томашевым (фиг. 320), так как здесь крепление образца осуществлено или с минимумом органической замазки (бакелита) или же совсем без замазки (фиг. 320, шлиф между стенкой и металлическим образцом). Уже готовый образец шлифуется на наждачной бумаге и готовится дальше, как обычно. При повторении опыта или при измерении потенциала того же металла в других условиях достаточно перешлифовать образец. Выбор бакелита в качестве замазки позволяет производить очистку образца и измерения при повышенных темпе-



Фиг. 320. Образцы для измерения потенциалов (Томашов)

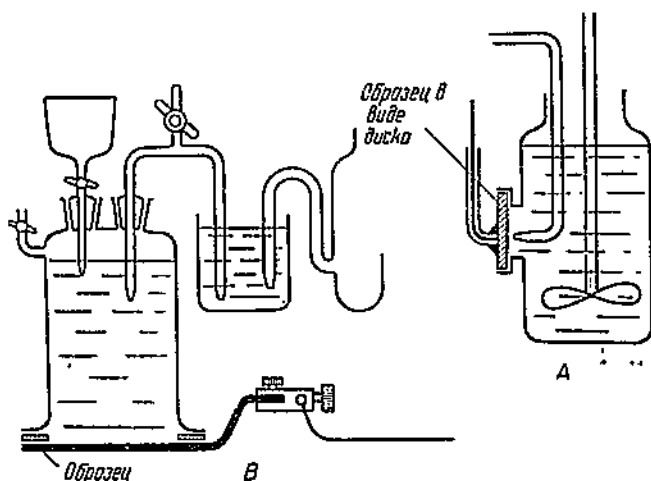
1 — провод, 2 — стеклянная трубка, 3 — ба элгт., 4 — образец, 5 — спай с образцом, 6 — телстолитовый упор, 7 — шлиф

ратурах. Подготовка поверхности должна быть произведена особенно тщательно. Большей частью применяется шлифовка на бумаге до номера 0 или 00 и затем тщательная очистка поверхности. Иногда используются и полированные образцы. Реже применяется травление с последующей отмывкой образца от травителя.

При шлифовке мягких металлов (таких, например, как алюминий, свинец, олово и др.) частички абразива могут внедряться в поверхность металла и повлиять в дальнейшем на результаты измерения (не давая, например, возможности создания сплошной защитной пленки). Вообще после шлифовки и полировки желателен контроль поверхности образца под микроскопом с небольшим увеличением (50—200). Очистка поверхности после шлифовки и полировки производится либо промывкой в бензоле, ацетоне и безводном спирте, либо (что лучше) обработкой эфиром или чистым трихлорэтиленом в аппарате Сокслета. При подготовке образца при помощи травления следует быть осторожным. Энергичное травление часто может сильно изменить поверхность сплава как за счет вытравливания более электроотрицательных составляющих, так и за счет вторичных выделений на поверхности, а также за счет создания более или менее сложных пленок в результате вторичных реакций.

Во всяком случае, поверхность образца после травления и промывки должна иметь чистый металлический вид без каких-либо видимых следов

осадков, пленок, загрязнений и т. д. Часто в зависимости от поставленной задачи приходится экспериментально подбирать лучший метод подготовки образцов. Так, например, для получения поверхности нержавеющей стали 18—8 в устойчивом активном состоянии мы прибегали к такой обработке: грубая шлифовка на бумаге, промывка в ацетоне, спирте и воде, обработка в течение 1 часа в 10%-ной HCl при комнатной температуре и тщательная промывка теплой и холодной дистиллированной водой. Юлиг (H. Uhlig) [8] для этой же цели употреблял предварительную шлифовку образца нержавеющей



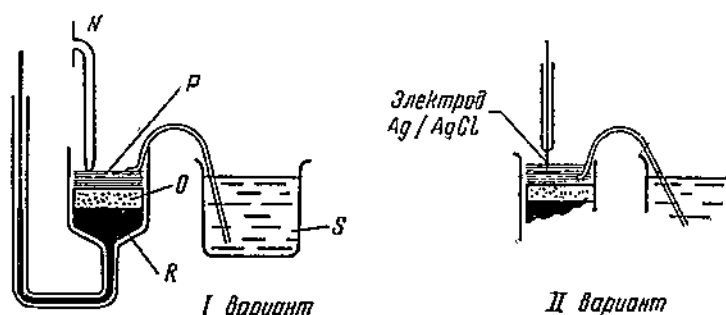
Фиг. 321. Специальные сосуды для измерения электродных потенциалов

стали до № 00, промывку в эфире, ацетоне и дистиллированном кипящем бензине и обработку в течение 10 мин. в 6N HCl в атмосфере чистого азота.

При работе с магниевыми сплавами хорошие результаты в смысле однородного состояния образцов получались у нас при кратковременном (1—2 мин.) травлении в 2—5%-ной H_2SO_4 (очень чистой) предварительно шлифованных и промытых образцов. При работах с алюминиевыми и железными сплавами травление давало мало удовлетворительные результаты, и мы остановились на шлифовке с тщательным обезжириванием и промывкой. Образцы перед опытом должны выдерживаться в эксикаторе в течение 10—24 час., если только нет специальных требований, связанных с задачей исследования. Сказанное в гл. VIII, § 1 о торцах образца относится, конечно, и к измерению потенциалов. В настоящее время трудно дать какой-либо общий рецепт и указать случаи, когда влияние торцов обязательно должно быть устранено. Чтобы исключить влияние торцов, чаще всего применяется защита их замазкой или лаком. Другой метод состоит в применении специального сосуда, в котором образец играет роль стенки или дна сосуда (фиг. 321). Применение в качестве электрода проволоки практически также устраняет эффект торцов. Нет нужды говорить о том, что подготовленной поверхности нельзя касаться руками и все дальнейшие манипуляции с образцом нужно производить с большой осторожностью, обязательно защищая рабочую поверхность чистой фильтровальной бумагой. Соединение образца с проводом осуществляется или обычным образом при помощи разного рода клемм и винтов, или же при помощи трубочки, укрепляемой на образце нейтральной замазкой и заполняемой ртутью, в которую погружается конец провода. Иногда приходится встраиваться и с припайванием провода к образцу легкоплавким припоем.

Вопрос о защите ватерлинии довольно существенен, так как кривая электродного потенциала для образца с ватерлинией, защищенной какой-либо

инертной замазкой или лаком, может отличаться иногда довольно существенно от кривой для образца с незащищенной ватерлинией. Во многих случаях как раз на ватерлинии или вблизи нее могут разыгрываться очень энергичные коррозионные процессы, которые отразятся и на поведении электродного потенциала, так как при этом, возможно, будет меняться соотношение между анодной и катодной частью поверхности. Поэтому большей частью приходится прибегать к защите ватерлинии. Если образец сделать такой формы, чтобы ватерлинию пересекал небольшой периметр образца, то, надо полагать, что влияние процессов у ватерлинии будет значительно умень-



Фиг. 322. Способ измерения электродного потенциала порошкообразного металла (Акимов)

шено, и тогда можно отказаться от ее защиты; легче всего это осуществить, если образцом является проволока не слишком большого диаметра.

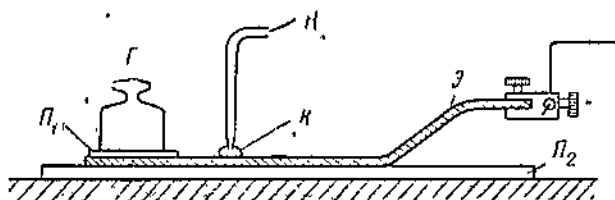
Если образцом является металлический порошок, то измерение можно произвести, осуществляя контакт с проводником через ртуть. Более удовлетворительные результаты получаются, если порошок спрессовать и поместить на поверхность ртути, а электролит создать из влажного слоя фильтровальной бумаги, пропитанной данным раствором (фиг. 322). При таком проведении опыта контакт с ртутью получается достаточно хорошим. Возможность измерения потенциала порошка на ртути имеется, конечно, лишь в том случае, если электродный потенциал ртути в данном растворе значительно положительнее измеряемого электродного потенциала. Способ измерения потенциала порошка на ртути применял, например, Обер (Aubert) [9] при исследовании электродных потенциалов железа. В виде порошка получаются некоторые интерметаллические соединения, поэтому способ этот заслуживает некоторого внимания.

При измерении электродных потенциалов еще в большей степени, чем при коррозионных испытаниях, необходимо, чтобы замазка и лак были совершенно нейтральны, хорошо изолировали металл, не разрушались в электролитах и не давали жирных пленок на металле, стекле и на поверхности электролита. С наибольшим успехом применяются каучуковая замазка, восковая замазка, чистый сургуч, менделеевская замазка, бакелитовый лак, чистый битумный лак. Бакелитовый лак хорош, но неудобен тем, что для полимеризации приходится нагревать образец до 100°, что не всегда допустимо. Особенно трудно подыскать замазку и лак для растворов щелочей высоких концентраций.

Сосуды, в которых производится измерение электродного потенциала, меняются, в зависимости от сложности задачи, чрезвычайно разнообразной формы. Всего чаще (в простых случаях) употребляют стакан или кристаллизатор, прикрытый сверху фильтровальной бумагой с соответствующими прорезами для трубок и проводов во избежание попадания пыли в раствор, если измерение ведется длительное время. Иногда в сосуд вводят мешалку и измерения ведут с перемешиванием электролита. Часто при этом полу-

чаются более воспроизводимые результаты; но следует учесть, что перемешивание несколько изменяет условия на поверхности образца (более быстрый отвод продуктов коррозии от поверхности, более быстрый подвод свежих порций раствора, ускорение диффузии к образцу газа, находящегося над раствором). В случае точных измерений, сосуды должны находиться в термостате. Во всяком случае в протоколе измерений обязательно должна быть отмечена температура испытания. При длительных измерениях должны быть приняты меры для поддержания одинакового уровня раствора путем добавления растворителя.

Объем электролита должен быть не слишком малым по отношению к поверхности образца, в обратном случае при длительных измерениях (более 24 час.) может наступить изменение состава электролита в связи с коррозионными процессами на поверхности металла.



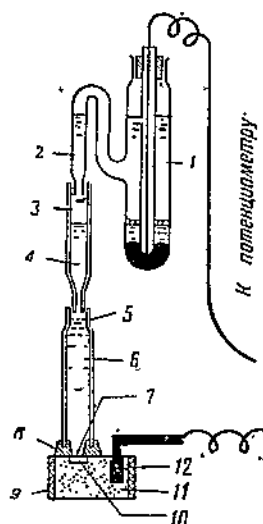
Фиг. 323. Измерение электродного потенциала на пластинке (электрод) в капле (Акимов)

Э—образец, К—капля раствора, Н—носик нормального полуэлемента, Г—тигель, П₁—стеклянная пластинка, П₂—стеклянная пластинка

Конечно, чем активнее среда и чем быстрее в ней корродирует металл, тем больший объем электролита должен быть выбран. Можно остановиться на следующих пределах объема сосуда для менее и более активных растворов: 10—100 см³ на 1 см² образца. Если требуется лишь совсем короткие измерения (порядка нескольких часов), то при неактивных электролитах нижний предел может быть еще понижен до 2—5 см³ на 1 см² образца. В случае кратковременных измерений можно пользоваться иногда измерениями в капле, помещаемой на образце (фиг. 323). Следует учесть, однако, что в этом случае объем электролита по отношению к измеряемой площади значительно менее нормального. Для уменьшения скорости испарения каплю можно поместить образец в камеру, насыщенную парами воды при данной температуре. Некоторым развитием метода капли является устройство на образце ячейки из обрезка трубки, за счет чего можно значительно увеличить объем раствора на единицу измеряемой площади. Подобного рода установка была применена нами для измерения электродных потенциалов интерметаллических соединений CuAl₂, FeAl₃, NiAl₃ и др. на монокристаллах [10] (фиг. 324). Форма сосудов, конечно, сильно усложняется, когда вводятся новые дополнительные требования, например, если нужно производить измерения в среде определенного газа. При этом требуется дополнительная аппаратура для получения и очистки газов, для кипячения электролитов с пропусканием газа, для удаления воздуха и насыщения раствора газом. На фиг. 325 изображена установка Б. Н. Кабанова для определения перенапряжения водорода.

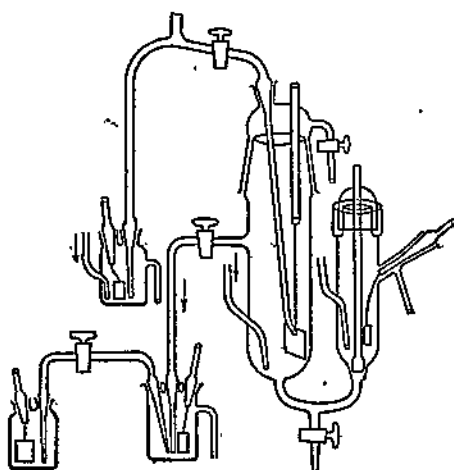
Иногда удобнее не применять сосудов специальной формы, а всю установку поместить под колокол и заполнить требуемой атмосферой. В этом случае все выводы проводов и трубок производятся через верхний тубус при помощи шлифа или хорошей резиновой трубки. Подобного рода установка была применена для измерения электродного потенциала на различных участках разным образом обработанной нержавеющей стали (измерения в каплях раствора, нанесенных в среде инертного газа).

Электроды сравнения должны принадлежать, как известно, к обратимым неполяризуемым электродам. Всего чаще в качестве электрода сравнения применяется каломельный электрод. Однако этот удобный электрод нельзя использовать в сильно кислых и сильно щелочных растворах вследствие появления жидкостных потенциалов, величину которых не всегда можно определить. В табл. 34 приведены значения некоторых диффузионных



Фиг. 324. Схема построения гальванопары при измерении потенциала монокристалла интерметаллического соединения

1 — насыщ. KCl, 2 — 25% раствор желатин в насыщ. KCl, 3 — 3% NaCl, 4 — 25% раствор желатин в 3% NaCl, 5 — стеклянная трубочка, 6 — 3% раствор NaCl, 7 — отполированная грань кристалла, 8 — ячебка из менисковой замазки, 9 — металлическая трубка, 10 — монокристалл интерметаллического соединения, 11 — сплав Вуда, 12 — ртутный контакт



Фиг. 325. Установка для определения перенапряжения водорода (Кабанов)

потенциалов. Из этой же таблицы следует, что применение насыщенного каломельного электрода и мостика с насыщенным KCl способствует уменьшению диффузионных потенциалов.

Иногда избегают применения каломельного электрода из-за опасения диффузии посторонних ионов из раствора в электрод и хлор-ионов из электрода в коррозионный раствор, если последний не должен содержать даже следов этих ионов. В этом случае более широкому использованию удобного каломельного электрода помогает проведение измерений с помощью электролитического ключа с закрытым краном (шлифом). Для уменьшения электрического сопротивления шлиф следует делать большого размера.

В работе по определению потенциалов нержавеющей стали в азотной кислоте высокой концентрации Батракову в нашей лаборатории удалось применить в качестве электрода сравнения каломельный электрод, используя следующий прием. Составлялась цепь:

Исследуемый электрод	Раствор HNO_3 высокой концентрации	0,01N HNO_3	Насыщенный KCl	Hg_2Cl_2	Hg

Согласно расчету, по уравнению Гендерсона диффузионный потенциал на границе 0,01N HNO_3 /насыщ. KCl мал и не превышает 1,5 мВ; этой величиной можно пренебречь. Диффузионный потенциал на границе раствор HNO_3 высокой концентрации / 0,01N HNO_3 может быть вычислен по формуле Нернста.

Таблица 34

Диффузионные потенциалы ϵ_D между двумя жидкостями

Электролиты и концентрации, <i>M</i>	ϵ_D mV	Электролиты и концентрации, <i>M</i>	ϵ_D mV
HCl 1.0 → KCl 3.5	14	KCl 0.1 → KCl 3.5	0.7
HCl 1.0 → KCl 1.0	27	KCl 0.01 → KCl 3.5	1.1
HCl 0.1 → KCl 3.5	4	KCl 0.1 → KCl 1.0	0.4
HCl 0.1 → KCl 1.0	9.7	NaOH 0.1 → KCl 3.5	2
HCl 0.1 → KCl 0.1	27	NaOH 0.1 → KCl 1.0	6
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄ 0.1 → KCl 3.5	4	NaOH 0.1 → KCl 0.1	20
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄ 0.1 → KCl 1.0	9	NaCl 0.1 → KCl 3.5	0.2
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄ 0.1 → KCl 0.1	30	NaCl 0.1 → KCl 1.0	0.9
KCl 1.0 → KCl 3.5	0.2	NaCl 0.1 → KCl 0.1	4.6

Разбавленные нейтральные соли по отношению к 3.5 *M* KCl отрицательнее на несколько десятых милливольт.

При измерении электродных потенциалов в нейтральных растворах хлоридов удобно применять в качестве электрода сравнения электрод Ag/AgCl. Этот электрод изготавливается следующим образом.

Серебряная пластинка с припаянным серебряным проводом или серебряная проволока обрабатывается анодно в течение 1—2 час. в растворе чистой 0.1 *N* HCl при плотности тока 10—20 мА/см². Площадь электрода может быть различной, в зависимости от характера измерения. Если нет ограничивающих условий, применяют пластинку 1 см² и толщиной 0.2—1 мм или же проволоку длиной 30—50 см и диаметром 0.5—2 мм, свернутую в спираль. Электрод этот можно прямо помещать в раствор, в котором ведется измерение. Так как хлорсеребряный электрод обратим по отношению к хлор-иону, то, зная концентрацию хлор-иона в растворе, можно заранее вычислить значение потенциала этого электрода или предварительно провести определение потенциала хлористосеребряного электрода по каломельному в данных растворах. Хлорсеребряный электрод обладает хорошим постоянством и устойчивостью потенциала, и возможность непосредственного погружения его в раствор, в котором производятся измерения, исключает, конечно, вопрос о диффузионном потенциале. В случае измерений в малых объемах (например, в капле) можно приготовить электрод в виде маленькой пластинки или проволоочки диаметром 0.2—1 мм и длиной 2—5 мм.

В кислых растворах можно применять водородный и хингидронный электроды.

В щелочных растворах можно употреблять окиснортутный электрод Hg/HgO, обратимый по отношению к OH⁻-ионам.

В табл. 35 сведены значения электродных потенциалов употребительных электродов сравнения.

Измерительная аппаратура (потенциометрические установки), применяемая для измерения электродных потенциалов, может быть разделена на 3 группы:

- 1) потенциометрические установки обычного типа,
- 2) электронные (катодные или ламповые) вольтметры,
- 3) электростатические измерительные приборы.

Известными потенциометрами обычного типа являются потенциометр Рапса, мостик Томсона-Уитсона, потенциометр Лидс-Норсеруп. Эти приборы позволяют

Таблица 35

Электродные потенциалы электродов сравнения по отношению к нормальному водородному электроду

Название полуэлемента	Цепь	Потенциал V при 25°	Температурный коэффициент V на 10°
Каломельный насыщенный	$Hg[Hg_2Cl_2]KCl$ нас.	0,2415	—0,007
Каломельный, $1N$	$Hg[Hg_2Cl_2]KCl$ $1N$	0,2800	—0,002
Каломельный, $0,1N$	$Hg[Hg_2Cl_2]KCl$ $0,1N$	0,3337	—0,001
Хлорсеребряный	$Ag[AgCl]KCl$ $0,1N$	0,290	—0,003
Хингидридный	$Pt[H_2]HCl$ $0,1N$	0,699	—0,007
Водородный	$Pt[H_2]HCl$ $1N$	0,000	
Окислортутовый	$Hg[HgO]NaOH$ $0,1N$	0,165	

измерять электродный потенциал до пятого знака, если только сопротивление системы не слишком велико (не больше 0,1—1 мегом) и если электроды не легко поляризуются. Потенциометр Рапса удобен тем, что отсчет получается прямо в вольтах. Схемы этого рода мостиков описываются в руководствах по электрическим измерениям. В качестве нуль-инструментов для этих приборов наиболее частью употребляются зеркальные гальванометры высокой чувствительности, порядка 10^{-8} — 10^{-9} А, высокого сопротивления порядка 1 000—10 000 ом. Однако, если не требуется слишком большая точность (порядка 1 мВ), то можно рекомендовать употребление обычных стрелочных гальванометров чувствительностью около 10^{-5} — 10^{-6} А или капиллярного электрометра Ост-вальда, в особенности, если приспособить небольшой экран, на который проектируется тень ртутного столбика и полупрозрачная шкала. Мы не будем здесь останавливаться на порядке работы со всеми этими приборами и отсылаем читателя к соответствующим описаниям, прилагаемым к приборам, и к специальным руководствам. Следует лишь отметить, что все контакты приборов, так же как и контакты соединительных проводов, и все клеммы должны быть идеально чисты; половина всех неполадок при измерениях, по нашему опыту, получается вследствие несоблюдения этих элементарных требований.

Как мы уже указывали выше, время, потребное для измерения на потенциометре, колеблется от 10 сек. до 1 мин. в зависимости от условий.

Современные потенциометры представляют довольно удобные и надежные приборы. Что же заставляет нас переходить в ряде случаев к более сложным и более капризным приборам для измерения электродных потенциалов — именно к электронным или электростатическим вольтметрам? К этому побуждают нас два обстоятельства.

1. *Поляризация исследуемого электрода при производстве самого измерения.* Несмотря на кратковременность включения при отыскании нулевого положения на мостике, через всю систему в момент включения все же может протекать заметный ток.

При этом измеряемый электродный потенциал может несколько измениться за счет поляризации. Если для уменьшения поляризации включить большое сопротивление, то понижается чувствительность (нулевая точка размыкается). Следует заметить, что электрод будет поляризоваться по-разному, в зависимости от того, какой применен электрод сравнения. Если электрод сравнения является анодом цепи, то исследуемый электрод будет поляризоваться катодно и, следовательно, его потенциал будет за счет поляризации несколько понижаться (становиться более отрицательным) по отношению к истинному значению; если же электрод сравнения будет катодом, то исследуемый электрод будет поляризоваться анодно и отсчет окажется более положительным. Степень поляризации исследуемого электрода и соответственно порядок ис-

кажений, вносимых самим измерением, зависит, конечно, прежде всего от свойств данного электрода и сопротивления всей системы. Электроды, находящиеся вблизи границы пассивного и активного состояний, особенно резко реагируют на поляризацию при измерении.

2. *Невозможность производить измерения электродных потенциалов при большом сопротивлении системы* (порядка более 1 мегома), например, в случае сильно разведенных электролитов или при очень длинных и узких жидкостных элементах установки (соединительные мостики), а также если площадь электродов очень мала (микроэлектроды). Электронные вольтметры при надлежащем их выполнении могут преодолеть оба эти затруднения, так как по самому принципу их устройства они принадлежат к приборам, потребляющим чрезвычайно мало тока во время измерения, и собственное сопротивление их очень высоко.

По вопросу об электронных вольтметрах интересующего нас типа имеется уже довольно большая литература [11, 12, 13, 14, 15]. Поэтому здесь мы опишем только принципиальную схему и приведем несколько примеров практических применяющихся приборов с соответствующими пояснениями.

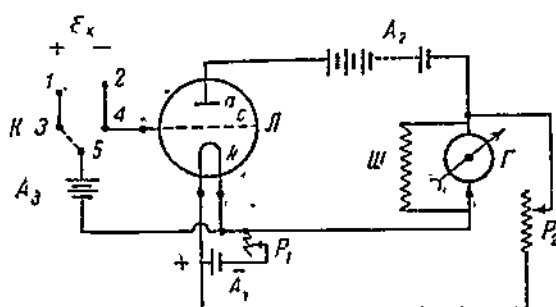
Схема простейшего прибора изображена на фиг. 326.

Нить накала H испускает электронный поток, который движется в электрическом поле, создаваемом анодной батареей A_2 , между H и a . Этот поток эквивалентен некоторому электрическому току в лампе. В зависимости от потенциала сетка c будет задерживать или, наоборот, ускорять электронный поток, т. е. ослаблять или усиливать анодный ток в лампе. Анодный ток измеряется гальванометром G . Накал нити и соответственно сила анодного тока регулируются реостатом P_1 . Реостат P_2 служит для приведения на нуль гальванометра G . Электронный вольтметр работает вообще гораздо устойчивее, если на сетку заранее наложено некоторое постоянное напряжение. Для этого служит аккумулятор около 2 В (A_3). Гальванометр G при помощи реостата P_2 устанавливается на нуль при положении ключа K 5—4, т. е. когда на сетку подается только постоянное напряжение от A_3 . При измерении e_x ключ переводится в положение 5—3 и тогда на сетку подается разность между постоянным напряжением (A_3) и e_x , что и отмечается соответствующим отклонением гальванометра. Прибор градуируют, подавая на сетку известные напряжения от потенциометра. Весьма важно, чтобы ключ K был очень хорошо изолирован. Для этой цели он изготавливается из кварца, янтаря или эбонита с золотыми контактами. Вообще сопротивление ключа должно быть не ниже сопротивления лампы.

Таким образом, в электронном вольтметре напряжение измеряется величиной анодного тока. Зависимость I_a от e_x определяется так называемой характеристикой лампы (фиг. 327). Прибор регулируется таким образом, чтобы он работал по возможности на прямолинейном участке характеристики. Если обозначим I_a —анодный ток, V_a —анодное напряжение и V_g —напряжение на сетке, то величина $S = \frac{dI_a}{dV_g}$ носит название крутизны характеристики и $\mu = \frac{dV_a}{dV_g}$ — коэффициента усиления лампы. Вместо отсчета по гальванометру можно применить обычный компенсационный метод и определить напряжение, которое необходимо дополнительно подать на сетку навстречу измеряемому напряжению, чтобы гальванометр в анодной цепи опять показывал нуль. Применяется главным образом этот последний способ, так как, помимо других выгод, масштаб шкалы гальванометра (довольно ограниченный) заменяется при этом масштабом шкалы потенциометра, т. е. 4 или 5 знаками. Гальванометр в анодной цепи должен обладать в этом случае только большой чувствительностью, но не большой шкалой, так как здесь он выполняет функции лишь нулевого индикатора. Однако и способ прямого отсчета представляет иногда большие преимущества, несмотря на ограниченность шкалы, так как мы мо-

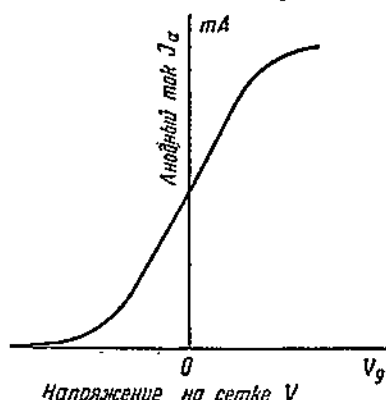
жем получить непрерывные отсчеты, не связанные с манипулированием на мостике компенсационной установки и нахождением нуля.

Прежде чем перейти к описанию некоторых современных схем катодных вольтметров, надо сделать несколько общих замечаний. Наиболее существенной частью всей установки является катодная лампа. В современных схемах большей частью употребляются двухсеточные лампы. Катодная



Фиг. 326. Схема лампового вольтметра Берля, Герберга и Валига

Λ — лампа, H — нить накала, c — сетка, a — анод, G — гальванометр, Π — шунт для изменения чувствительности, P_1 — реостат накала, P_2 — реостат, A_1 — батарея на ала, A_2 — анодная батарея, A_3 — батарея для уничтожения сеточного тока, K — ключ, 1—2 — измеряемое напряжение



Фиг. 327. Характеристика катодной лампы

лампа для применения в катодном вольтметре должна обладать следующими качествами: высоким сопротивлением изо-

ляции порядка 10^{13} — 10^{15} ом, надлежащей характеристикой, по возможности низким анодным напряжением.

Последнее требование также очень важно, так как возможность работать с небольшим числом обычных аккумуляторов представляет большие выгоды по сравнению с необходимостью применять так называемые анодные аккумуляторные или сухие батареи, которые обладают плохим постоянством напряжения и быстро портятся. Между тем, строгое постоянство напряжения анодной батареи совершенно необходимо и самая лучшая схема не будет работать, если это требование не выполнено. В США разработаны потенциометрические лампы, специально созданные для измерительных электронных приборов, например, лампа FP-54.

В табл. 36 приведены данные, характеризующие некоторые потенциометрические лампы. У нас перед войной в опытно-производственном порядке выпускалась на рынок потенциометрическая лампа СИ-3.

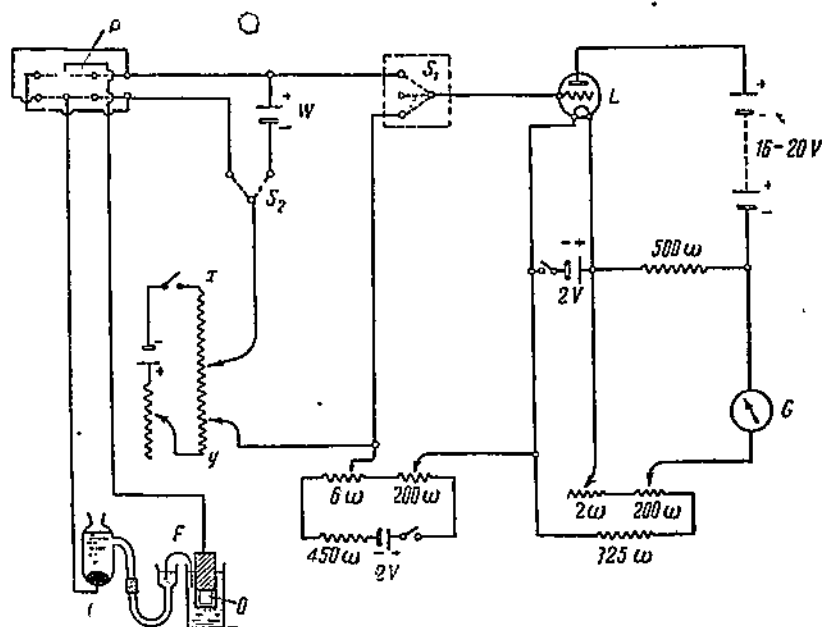
Таблица 36

Характеристика электрометрических ламп

Лампа	V_g , V	V_{GS} , V	V_G , V	V_F , V	I_F , mA	I_G , A	S , $\mu A \cdot V$	I_a , μA
FP-54 Gen. El. Comp.	6	4	—4	2.5	110 или 90	10^{-15}	25	40
T113-A. E. G.	7	5	—3	3	100	10^{-13}	80	...
T114-A. E. G.	6	4	—3	2	80	10^{-14}	30	...
L. St. RII Strauss	6	4	—4	2.5	130	10^{-14}	50	...
4060 Philips	4	—	—3	0.56	1100	10^{-14} до 10^{-15}	30	...
D-96475 Western Elect. Co.	4	4	—3	1.0	270	10^{-15}	40	86
Mazda UX-54	6	4	—4	2.5	100	10^{-14}	25	...
RH-507 Westinghaus	6	...	—3	2.0	60	10^{-13}	60	200
СИ-3 Щелковский завод	...	...	...	...	...	...	...	...

Обозначения: V_a — анодный ток; V_{GS} — напряжение на экранной сетке; V_G — напряжение на управляющей сетке; V_F — напряжение накала; I_F — ток накала; I_C — сеточный ток; S — крутизна; I_a — анодный ток.

Если в схеме применяется обычная, а не потенциометрическая лампа, то, чтобы улучшить изоляцию лампы, рекомендуется осторожно удалить эбонитовый цоколь и залить лампу парафином. Потенциометрические лампы и вообще лампы высокого сопротивления должны быть очень чистыми снаружи; для этого перед установкой в прибор лампа тщательно протирается абсолютным спиртом. Чтобы избежать появления на лампе проводящей пленки влаги, необходимо поддерживать внутри прибора, где установлена лампа, возможно более низкую влажность, для чего устанавливается чашка с сильным погло-



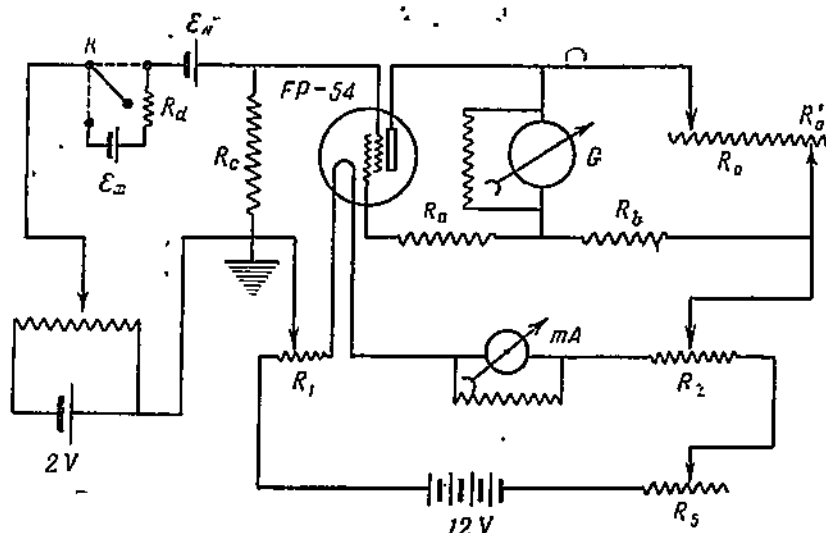
Фиг. 328. Схема катодного электрометра Хора

O — образец, C — нормальный полувэлемент, F — полоска фильтровальной бумаги, P — переключатель полюсов, S₁, S₂ — выключатели, W — стандартный элемент, X — Y — потенциометрическая проволока, L — радиолампа, G — гальванометр

тителем влаги, например CaCl₂; осушитель должен время от времени сменяться. Нет нужды говорить, что все контакты и вся изоляция при сборке прибора должны быть в идеальном порядке. Прибор должен быть в основном смонтирован на кварце, янтаре и на эбоните высокого качества. Особенно внимательно в смысле изоляции и контактов должен быть изготовлен ключ, подающий определяемое напряжение на сетку. Провода, соединяющие исследуемое напряжение с ключом и ключ с сеткой, рекомендуется делать защищенными металлической трубкой или оплеткой с заземлением последних. Весь прибор тоже должен быть электростатически защищен и заземлен. Для этой цели или ящик делается металлическим или деревянный ящик внутри оклеивается фольгой и заземляется. Только соблюдение всех перечисленных выше предосторожностей, в смысле выбора лампы, ее изоляции, тщательности контактов, изоляции цепи сетки, электростатической защиты, гарантирует удовлетворительную работу прибора, отсутствие ошибок и сохранение времени, часто затрачиваемого зря на отыскание и устранение всякого рода неполадок. Желательно, конечно, чтобы вблизи прибора не находились работающие моторы, электромагниты, генераторы и т. д. Катодные вольтметры должны самым тщательным образом быть прокалиброваны после сборки и периодически проходить полную проверку. Перед началом и после окончания измерений следует проверять калибровку прибора по 2—3 точкам. Схема, предложенная Хором (Horr) и по-

служившая для многих измерений потенциалов в области коррозионных работ Эванса и Хора, изображена на фиг. 328. Установка построена на основе английской лампы РМ-2. Эта лампа не среднего типа; анодное напряжение ее равно 16—20 В.

Американская фирма Лидс и Нордруп в последнее время выпускает ламповую установку, которая присоединяется к обычному потенциометру и превращает его в катодный.



Фиг. 329. Схема катодного вольтметра по измененной схеме Дю-Бриджа конструкции лаборатории физики металлов ВИАМ (Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов). Изоляция ключа на кварце и на янтаре. Контакты ключа золотые. Лампа и ключ в стальном герметическом цилиндре с осушителем. Полная электро-статическая и магнитная защита всей схемы

$R_1 = 50 \Omega$, $R_2 = 50 \Omega$, $R_3 = 50 \Omega$, $R_4 = 4000 \Omega$, $R_b = 2000 \Omega$, $R_5 = 10000 \Omega$, $R_0' = 103 \Omega$,
 $R_0 = 10^7 - 10^{10} \Omega$, $R_d = 5 \cdot 10^5 \Omega$

На фиг. 329 приведена схема построенного в нашей лаборатории электронного вольтметра по Дю-Бриджу на основе американской лампы FP-54. Схема обладает некоторой автокомпенсацией по отношению к колебаниям напряжения анодной батареи. Практика показала очень высокие качества этого прибора. Ключ был устроен с золотыми контактами на кварце. Потребовалось очень тщательное экранирование прибора.

Весьма дешевый и вместе с тем хороший электронный вольтметр предложен Хиллом [15]. Этот прибор не включает специальных электрометрических ламп и чувствительных гальванометров. Схема прибора приведена на фиг. 330.

6С6 представляет распространенную американскую трехсеточную детекторно-усилительную лампу. Сеточный ток около 10^{-12} А, крутизна характеристики 20 $\mu\text{A/V}$ в условиях эксплуатации, вольтаж накала 6,3 В, ток накала 0,3 А.

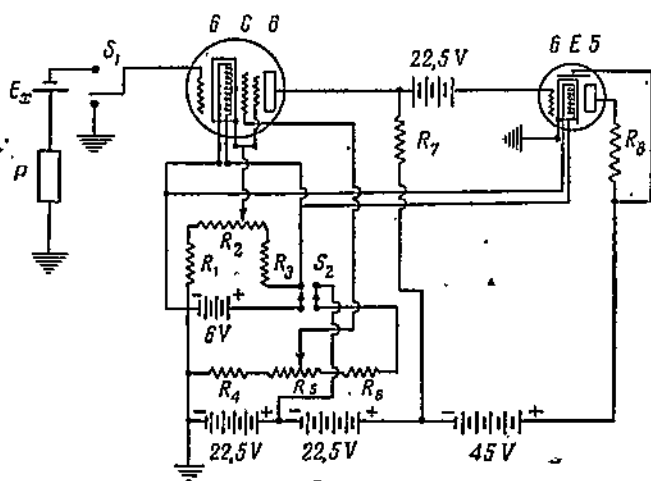
6Е5 — электронная лампа, индикаторного типа (триод). Вольтаж накала 6,3 В, ток накала 0,3 А. S_1 — хорошо изолированный и защищенный ключ, S_2 — двухполюсный выключатель, R_1 — постоянное сопротивление 600 Ω , R_2 — переменное сопротивление 600 Ω , R_3 — постоянное сопротивление 2500 Ω , R_4 — постоянное сопротивление 10 000 Ω , R_5 — переменное сопротивление 20 000 Ω , R_6 — постоянное сопротивление 10 000 Ω , R_7 — постоянное сопротивление 5 мегом, R_8 — постоянное сопротивление 0,5 мегом.

Работа с прибором Хилла производится следующим образом. Включают батарею при помощи выключателя S_2 при открытом ключе S_1 , так что кон-

трольная сетка „свободна“, и устанавливают R_5 , пока полоса на флуоресцирующем экране лампы 6Е5 не превратится в узкую прямую линию (что будем считать нулевым положением).

Включают ключ S_1 , чтобы соединить контрольную сетку с землей и устанавливают R_2 так, чтобы индикатор отметил нуль. Опять выключают S_1 , устанавливают R_5 на нуль индикатора и повторяют установку R_2 на нуль при S_1 , соединенном с землей.

Повторения этой операции более двух раз обычно не требуется. После выполнения этих операций потенциал контрольной сетки приводится к потенциалу земли. При этих условиях ток сетки равен приблизительно 10^{-12} А,



Фиг. 330. Схема электродного вольтметра Хилла с усилительной и индикаторной лампами

т. е. ошибка за счет этого тока при сопротивлении измеряемой ячейки 100 мегом составляет только 0.1 мВ, весьма малую величину.

После установления R_2 и R_5 , как описано выше, с помощью S_1 включают комбинацию исследуемая ячейка—потенциометр на сетку и уравнивают э.д.с., как обычно, до нуля на индикаторе. Изменения со временем невелики. Точность около 0.5 мВ. Обычно при работе с катодными вольтметрами трудно получить чувствительность порядка 0.5—1 мВ.

Другого типа приборами для измерения электродных потенциалов практически также без всякого потребления тока являются электростатические приборы—квадратные и бинантные электрометры, а также электростатические струнные электрометры. Принцип действия этих приборов и работа с ними описаны в руководствах по технике физических экспериментов.

Для надежной работы требуется очень высокая изоляция; хорошая экранировка самого прибора и проводов, а также постоянство вольтажа батарей.

Измерительные приборы, конечно, всегда должны быть собраны, проверены и прокалиброваны, должны быть предусмотрены небольшие, но устойчивые штативы для установки исследуемых и стандартных электродов в растворе, так как важно, чтобы электроды держались прочно и не двигались под влиянием случайных толчков и вибраций. Вся посуда должна быть абсолютно чистой. Электроды сравнения должны храниться во влажном месте; необходимо следить, чтобы не было выполозания раствора через носик электрода. Должен иметься набор голых и изолированных проводов и шнуров с хорошо припаянными контактами из посеребренной меди.

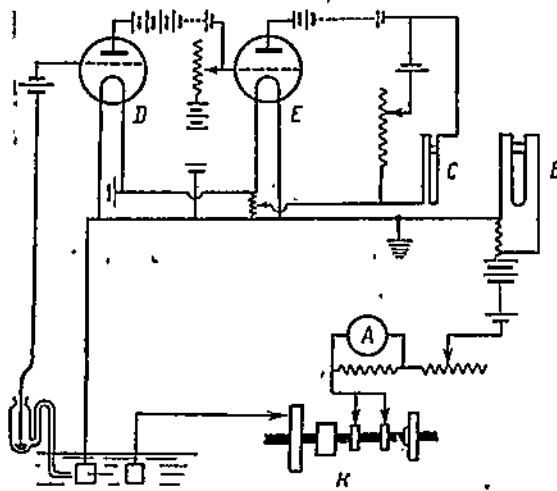
Среди многочисленных специальных случаев измерения электродных потенциалов в связи с решением той или иной задачи мы остановимся только на следующих, имеющих более общее значение:

- 1) измерение быстрых изменений электродного потенциала,
- 2) измерение электродного потенциала при активации поверхности методом царапания или зачистки.

Даже при использовании метода непосредственного отсчета на электронном вольтметре все же невозможно зарегистрировать быстрые изменения электродного потенциала, если не применять в анодной цепи прибор, обладающий достаточно малым периодом колебания. Понятно, что с чем большей скоростью изменяется потенциал, тем меньше должен быть период колебания прибора.

Период колебания

Чувствительные стрелочные гальванометры — от 1	сек. до нескольких минут
Обычные зеркальные гальванометры	1 сек. — 2 мин.
Зеркальный гальванометр по Молю	~ 0,1 »
Струнный гальванометр по Эйнтховену	~ 0,002 »
Электромагнитный осциллограф	~ 10^{-4} »
Катодный осциллограф	10^{-8} — 10^{-5} сек.



Фиг. 331. Установка для регистрации быстрых изменений потенциала

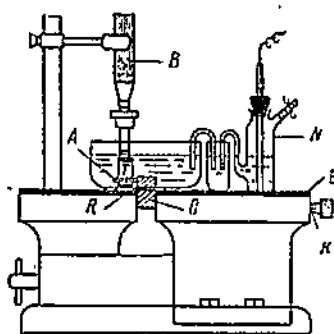
A — амперметр, B — шлейф струнного гальванометра для измерения силы тока, C — шлейф и ламповая установка (D, E) для регистрации быстрых изменений потенциала (Шатт и Уолтон)

На фиг. 331 изображена установка для регистрации быстрых изменений потенциала, представляющая комбинацию катодного вольтметра со струнным гальванометром, примененная Шаттом [17] при исследовании пассивности.

Применение катодного осциллографа наталкивается на некоторые осложнения в связи с малой чувствительностью этого прибора; поэтому необходимо значительно усилить (и притом без искажения) измеряемую разность потенциалов и подать ее на клеммы прибора. Установка с катодным осциллографом поэтому сложна, и работа с ней под силу далеко не всем лабораториям. Хорошая установка этого типа у нас в Союзе разработана Эршлером [18] и была использована им при изучении анодной пассивности платины.

При использовании струнных гальванометров и электромагнитного осциллографа регистрация процесса происходит путем оптической записи на светочувствительной бумаге, пленке или падающей с определенной скоростью фотопластинке.

В ряде исследований приходится определять значение электродного потенциала металла без защитной пленки. Так как скорость образования защитной пленки вообще велика, то для получения более надежных результатов в этом случае следует производить измерения при непрерывной зачистке поверхности образца. На фиг. 332 изображен прибор, разработанный лабораторией ВИАМ для этой цели [19]. Образец *О* входит в прорез дна стеклянного сосуда и зажимается в тисочках. Все щели между образцом и сосудом, а также боковые стороны образца закрывают замазкой. Зачистка поверхности осуществляется с помощью карборундового штифта *А*, входящего в текстолитовый патрон *Т*. Последний приводится во вращение от обычной зубошестеренчатой бормашинки. Сначала производят измерения, когда штифт находится возможно более близко к поверхности металла, но не касается ее; эти измерения нужны, если хотят учесть влияние перемешивания, вызываемого зачисткой. Следующие измерения производят во время непрерывной зачистки. Обычно измерения повторяют 3—5 раз. Если применить прибор с малой инерцией, то можно замерить и кривую возвращения потенциала к первоначальным значениям после прекращения зачистки. Часто эти данные также представляют большой интерес.



Фиг. 332. Аппарат для измерения потенциала металла во время зачистки его поверхности под раствором (Кларк и Акимов)

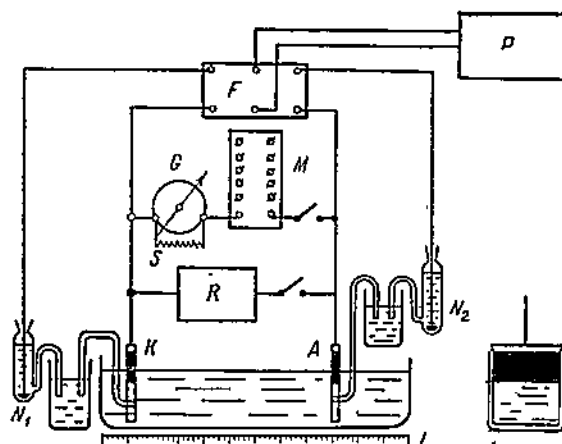
О — образец, *Р* — резиновая прокладка, *Т* — текстолит, *А* — карборундовый кружок, *Е* — электрод, *В* — бормашинка, *Н* — нормальный элемент

§ 2. Исследование работающего коррозионного элемента

Многие теоретические и практические вопросы коррозии были выяснены благодаря так называемому методу моделей. Обычно коррозионный процесс идет за счет множества микроэлементов, работающих на поверхности металла в электролите, хотя нередко также случаи коррозии за счет макропар (пары дифференциальной аэрации, контакты между разными металлами). Изучение коррозионных пар в их естественном виде часто затруднительно, особенно если дело касается микроэлементов. Поэтому исследование коррозионных процессов проводят на моделях, представляющих отдельные электрохимические элементы, удобные для проведения необходимых измерений. В соответствии с многообразием конкретных задач схемы, применявшиеся для изучения коррозионного процесса на моделях, чрезвычайно разнообразны. Мы ограничимся здесь лишь приведением небольшого числа типичных схем.

На фиг. 333 изображена установка для исследования влияния внешнего и внутреннего сопротивления коррозионной пары и состава электролита на скорость коррозии [2]. В ванночке прямоугольного сечения помещаются электроды в виде пластин *А* и *К*. Ватерлиния образцов защищена лаком или замазкой. В образцы вмазаны кончики капилляров для измерения электродных потенциалов. Электрод *К* неподвижен, электрод *А* можно передвигать и, таким образом, изменять расстояние между электродами, отмечаемое по линейке, а следовательно, и внутреннее сопротивление. Скорость коррозионного процесса определяется с помощью измерения силы тока в модели гальванометром *С*. Шунт *Ш* служит для изменения чувствительности гальванометра. Внешнее сопротивление можно менять с помощью магазина *М*. Сопротивление пары измеряется мостиком Долеалека *Р*. Для измерения электродных потенциалов отдельных электродов служит потенциометр *Р*. Паук *Р* позволяет переменять полюса пары при измерении потенциалов.

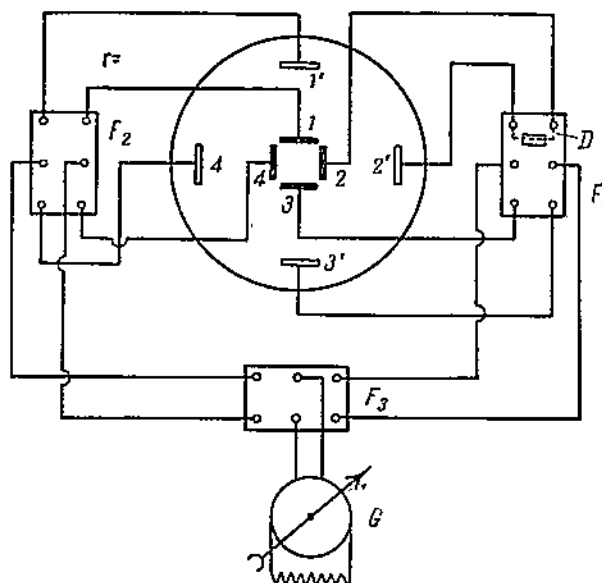
На фиг. 334 показана схема установки для измерения силы тока в зависимости от природы анода или катода [2]. Здесь электроды 1, 2, 3, 4 — из одного и того же материала, а электроды 1', 2', 3', 4' из разных. Пауки F_1 , F_2



Фиг. 333. Схема установки для исследования влияния внешнего и внутреннего сопротивления и состава электролита на работу модели А—К (Акимов)

L — масштаб для измерения расстояния между электродами, N_1, N_2 — кадильные полуэлементы, R — мостик Дюланда для измерения внутреннего сопротивления ячейки, M — магазин сопротивлений, G — гальванометр для измерения силы тока, S — шунт гальванометра для изменения чувствительности, F — паук, P — потенциометр

необходимы для включения на гальванометр G одной из четырех пар; паук F_3 — для переключения полюсов при измерении силы тока. Дужка D (показана

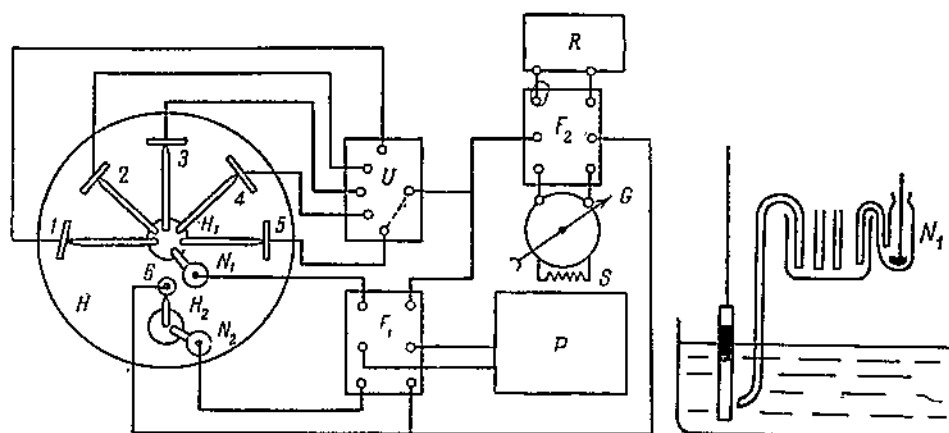


Фиг. 334. Схема установки для изучения влияния потенциала анода (Акимов)

G — гальванометр, F_1 , F_2 , F_3 — паук

только на одном пауке) служит для короткого замыкания пары до измерения. Пара сначала включается на гальванометр, а затем снимается дужка.

На фиг. 335 представлена более сложная установка, при помощи которой можно изучать электрохимическое поведение пары как в зависимости от материала анода или катода, так и от величины площадей анода и катода, а также от состава электролита [2]. В отличие от предыдущей установки, здесь каждый из электродов 1, 2, 3, 4, 5 может работать только в паре



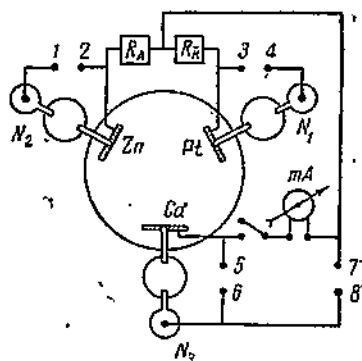
Фиг. 335. Схема установки для изучения влияния площади анода и катода на модель (Акимов)

1, 2, 3, 4, 5, 6 — электроды, H — сосуд (большой кристаллизатор), H_1 , H_2 — промежуточные сосуды, N_1 , N_2 — каломельные полуэлементы, U — переключатель, F_1 , F_2 — паузы, G — гальванометр, S — шунт гальванометра для изменения чувствительности, P — потенциометр, R — мостик Долецка для измерения сопротивления пары.

Справа показано, что промежуточные сосуды располагаются над главным сосудом с электродами

с электродом 6. Большой объем сосуда H позволяет не считаться с изменением состава электролита за счет протекающего процесса. Сосуд H может быть снабжен мешалкой. Паук F_1 служит для включения на потенциометр P либо одного из электродов 1, 2, 3, 4, 5 — N_1 с помощью переключателя U , либо электрода 6 — N_2 . Паук F_2 необходим для переключения пары 1 (2, 3, 4, 5) — 6 либо на гальванометр G , либо на мостик Долецка R для измерения сопротивления пары.

Более сложные схемы приходится применять при изучении многоэлектродных систем. В качестве примера на фиг. 336 изображена схема установки для изучения электрохимического поведения трехэлектродной системы Pt , Cd , Zn [20]. Клеммы 1—2, 3—4, 5—6 позволяют присоединять потенциометр (не показан на схеме) для измерения потенциалов Zn , Pt и Cd . Клеммы 7—8 служат для измерения общего потенциала системы. Магазины R_A и R_K позволяют изменять соотношения сопротивлений в анодной и катодной частях цепи. Гальванометр A служит для измерения силы тока в цепи кадмия (промежуточного электрода).

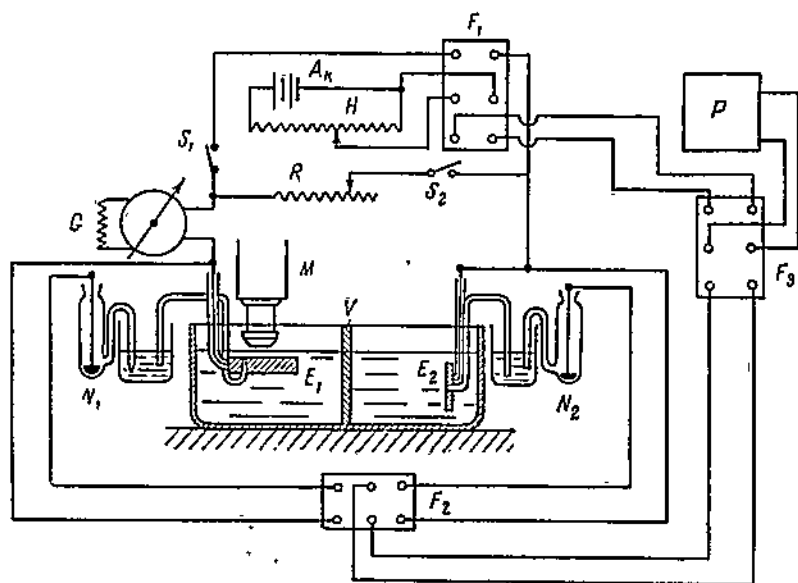


Фиг. 336. Схема для исследования трехэлектродного коррозионного элемента (Томашов)

Совместно с электрической измерительной схемой может быть использован микроскоп [2,10]. В этом случае наряду с электрическим поведением пары можно проследить за теми изменениями, которые происходят на электродах.

Подобного рода установка изображена на фиг. 337. Здесь электрод имеет вид небольшого диска. Поверхность электрода находится неглубоко под раствором и может быть исследована при помощи микроскопа при увеличении порядка 50—300. Предусмотрено определение как силы тока, так и электродных потенциалов. Кроме того, при помощи аккумулятора A_K можно изучаемый электрод поляризовать анодно или катодно.

Несомненно, очень большие возможности открывает метод снятия поляризационных кривых коррозионной пары, впервые предложенный Эвансом



Фиг. 337. Установка для электрохимического исследования коррозионной пары с одновременным наблюдением поверхности электрода под микроскопом (Акимов).

E_1, E_2 — электроды, M — микроскоп для наблюдения поверхности электрода E_1 , V — пористая перегородка, N_1, N_2 — небольшие электроды, G — гальванометр, R — реостат, P — потенциометр, S_1, S_2 — простые выключатели, F_1, F_2, F_3 — пауки, A_K — аккумулятор, H — потенциометр для наложения определенной разности потенциалов от A_K на электроды.

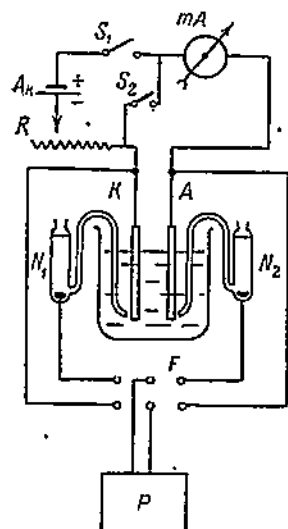
и разработанный далее Брауном и Мнерсом и особенно Томашовым. На фиг. 338 изображена схема установки Брауна и Мнерса [21]. Здесь K и A — исследуемые катод и анод. При открытом ключе S_1 и закрытом ключе S_2 можно измерить максимальный коррозионный ток и соответствующие значения электродных потенциалов. Затем, открывая ключ S_2 и включая при помощи ключа S_1 аккумулятор A_K и сопротивление R , можно поляризовать электроды за счет налагаемой разности потенциалов и получать токи как меньшие, чем в первом опыте, так и большие — до пересечения анодной и катодной кривой и далее.

Паук F служит для включения на потенциометр P либо анода, либо катода.

На фиг. 339 приведена поляризационная диаграмма для пары Al (с пленкой) — Al (без пленки). В этом опыте анодом (Al без пленки) служил алюминиевый электрод, на который перед опытом наносились одна или несколько царапин, т. е. с части поверхности на образце удалялась защитная пленка. Катодом был тот же образец алюминия без царапин. Из поляризационной диаграммы видно, что, несмотря на малую величину площади анода (царапина), все же анод поляризуется очень слабо и максимальный коррозионный ток в основном определяется наклоном катодной кривой. Браун и Мнерс при снятии поляризационных кривых для алюминия применяли также следующий метод. Два одинаковых алюминиевых образца подвергали некоторое время

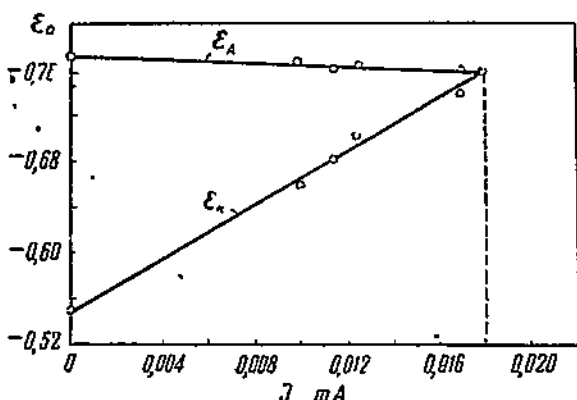
коррозии. По извлечении образцов из раствора и промывки в воде были отчетливо заметны коррозионные питтинги. На одном образце питтинги тщательно закрывались изолирующей замазкой, и этот образец служил при снятии

поляризационной кривой катодом; на другом образце этой же замазкой тщательно закрывалась вся поверхность образца за исключением питтингов, и этот образец служил анодом кор-



Фиг. 338. Схема прибора Брауна и Мьерса для снятия поляризационных кривых коррозионной пары (Браун и Мьерс)

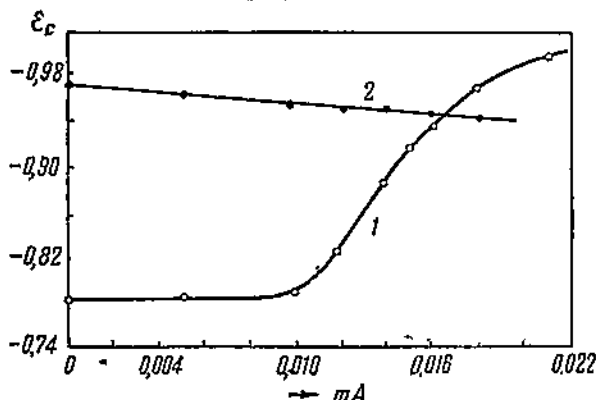
A_k — аккумулятор, S_1 , S_2 — простые переключатели, F — пауз, K — катод, A — анод, mA — микроамперметр, N_1 , N_2 — нормальные полуэлементы (кадомельные), R — резистор, P — потенциометр



Фиг. 339. Поляризационная диаграмма Al в растворе $0,1N HCl + 0,3\% H_2O_2$. Катод 15 см^2 , анод — картина на Al образце

розионной пары. Поляризационная диаграмма для пары дуралюмин (катод) — алюминий (анод) представлена на фиг. 340. Отметим, что от некоторого значения силы тока идет довольно крутой подъем катодной кривой вверх, что, вероятно, связано с недостатком кислорода в растворе.

Установка для снятия поляризационных кривых, разработанная Н. Д. Томашовым, представлена на фиг. 341 [22]. В этой установке, в отличие от схемы

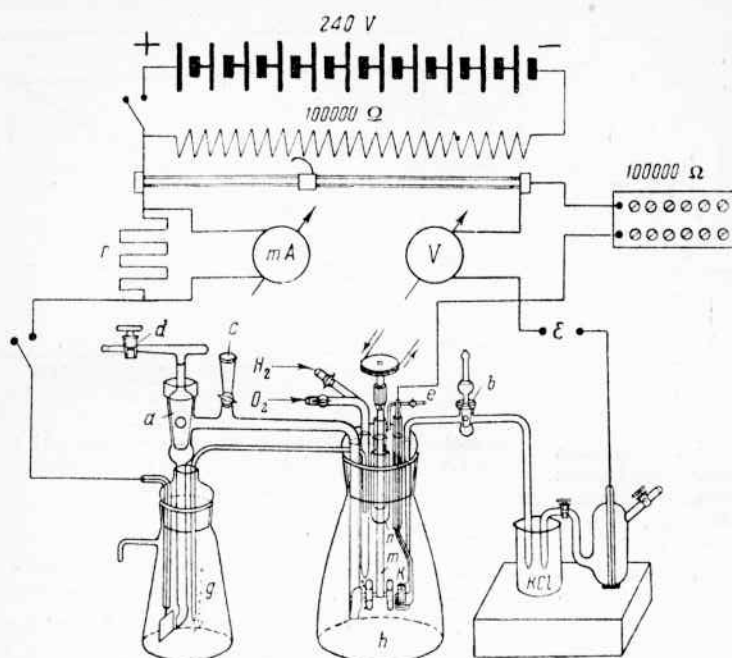


Фиг. 340. Поляризационная диаграмма (Браун и Мьерс) Пара алюминий-дуралюмин в растворе KCl

1 — кривая катодной поляризации для дуралюмина, 2 — кривая анодной поляризации для алюминия (Браун и Мьерс)

Брауна — Мьерса, снятие поляризационных диаграмм производится отдельно для катодной или анодной кривой. Осуществлено тщательное разделение катодного и анодного пространства. Вторым электродом служит пла-

тиновый электрод. В установке можно получить кривые удельной поляризации, т. е. потенциалы электрода, отнесенные к плотности тока (а не к силе тока). Первая более простая установка была предназначена для снятия поляризационных кривых в присутствии воздуха. С помощью второй, более совершенной установки можно снимать поляризационные диаграммы в атмосфере кислорода или водорода. Применение в обеих установках чувствительного короткопериодного гальванометра Моля позволяет работать с большой точностью.



Фиг. 341. Установка для снятия поляризационных кривых в атмосфере воздуха или кислорода при перемешивании (Томашов)

h — основной сосуд, *k* — исследуемый электрод, *m* — мешалка, *n* — гидравлический затвор, *c* — отвод для сообщения сосуда с воздухом; *b* — электролитический ключ, *g* — сосуд для вспомогательного электрода, *a* — кран электролитического ключа, *d* — отвод для всасывания электролита, *E* — потенциометр, *V* — вольтметр, *mA* — микрогальванометр

При помощи этой усовершенствованной установки удалось получить достаточно точные поляризационные кривые для большинства типичных металлов в нейтральных растворах и выяснить многие важные вопросы теории коррозии (роль среды, влияние растворенных газов, перемешивания раствора и т. д.).

§ 3. Некоторые специальные методы

Было сделано довольно много попыток применения электрохимических методов с целью прямого измерения скорости коррозионного процесса, но лишь немногие из них имели действительно научное обоснование и оказались применимыми на практике.

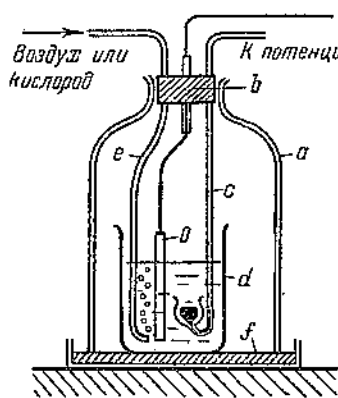
Одним из первых был предложен метод Дюффека, еще до сих пор упоминаемый в литературе по коррозии. На фиг. 342а изображена схема прибора Дюффека. Здесь под колоколом *a* на парафиновой подставке *f* помещен стакан *d* с электролитом. В стакан погружен образец *o*, снабженный проводом, и ртутный электрод *c*. Провода от образца и электрода выводятся через пробку. Кроме того, в стакан проходит трубка для продувания

через раствор воздуха или кислорода. Производится измерение э. д. с. между образцом и ртутным электродом во времени. В качестве потенциометра применяется либо обычный мостик, либо саморегистрирующий милливольтметр (термограф), служащий для автоматической записи изменения разности потенциалов со временем.

По кривой изменения во времени разности потенциалов образец — ртуть предлагается судить о ходе коррозионного процесса. Нетрудно видеть, что весь метод сводится к грубому и неточному определению потенциала корродирующего образца.

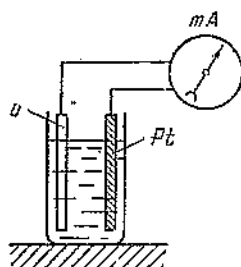
Совершенно не оправдано в методе Дюффеля применение ртутного электрода, потенциал которого будет неопределенным. Непонятно, зачем помещается весь прибор под колоколом. Но самое главное — это невозможность, как мы уже знаем, по кривой потенциал — время судить о скорости коррозионного процесса. Таким образом, нужно признать, что метод Дюффеля представляет просто неудачный прибор для измерения потенциала корродирующего металла и никак не может быть использован для суждения о коррозионной стойкости металлов.

Другая попытка была сделана Тедтом



Фиг. 342а. Схема прибора Дюффеля

a — колокол, b — пробка, c — ртутный электрод, d — образец, e — стакан, f — трубка для подвода газа, f — парафиновая подставка

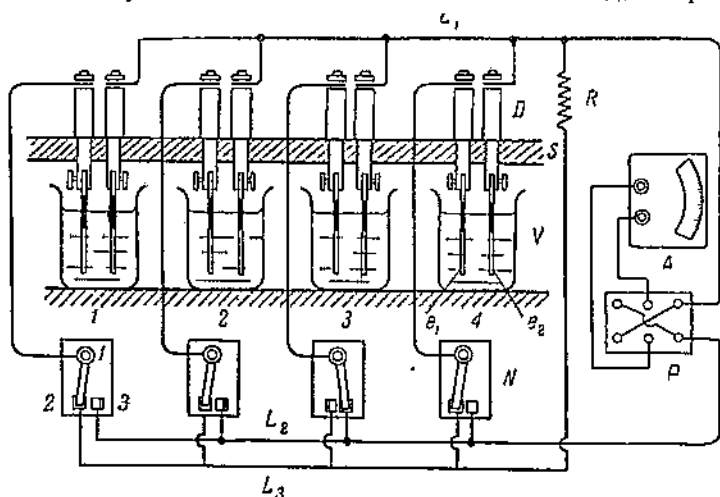


Фиг. 342б. Схема коррозиографа Тедта.

[23].] построившим прибор под названием „коррозиограф Тедта“. Этот прибор одно время изготовлялся немецкими фирмами для широкого применения на практике. Схема прибора изображена на фиг. 342б. Здесь образец со стандартной поверхностью помещается в стакан прямоугольного сечения на определенном расстоянии от платиновой пластинки. Оба электрода присоединяются к миллиамперметру и измеряется сила тока. Предполагается, что сила тока и служит мерой скорости коррозии. Если испытания производятся в растворе постоянного состава с разными образцами, то сила тока характеризует относительную склонность образцов к коррозии. Если изменяется состав раствора, а образцы берутся постоянного состава, то сила тока служит мерой коррозионной активности среды. В измерениях на приборе Тедта действительно протекающий в цепи ток пропорционален скорости коррозии образца. Однако определяемая при помощи измерения силы тока скорость коррозии не имеет ничего общего со скоростью коррозии образца самого по себе, не в контакте с платиновым электродом. Изолированный образец металла (т. е. вне контакта с каким-либо другим металлом) корродирует за счет собственных микропар. Образец в контакте с платиной разрушается главным образом за счет контакта. Если в коррозиометре Тедта измерить скорость коррозии дуралюмина и чистого алюминия в растворе NaCl , то получатся приблизительно одинаковые значения; скорость коррозии для дуралюмина будет даже несколько ниже, чем для алюминия (за счет более высокого значения электродного потенциала дуралю-

мина). Между тем, хорошо известно, что сам по себе дуралюмин в растворах нейтральных солей корродирует в 5—10 раз быстрее, чем чистый алюминий. Таким образом, коррозиометр Тёдта может измерять лишь скорости коррозии металлов, находящихся в контакте с платиной. Такого рода определения не имеют, конечно, ни теоретического, ни практического интереса, и метод Тёдта должен быть забракован как явно ошибочный.

Было предпринято также несколько попыток проводить коррозионные испытания при наложенной извне э. д. с. В этом случае испытуемый образец является анодом. При достаточной величине внешней э. д. с. процесс разру-



Фиг. 343. Схема установки для электрохимического определения коррозии вследствие контактов между разными металлами и для испытания протекторов (Акимов)

$e_1 - e_2$ — электроды, V — сосуд с раствором, S — верхняя доска штатива, D — латунные клеммы, L_1, L_2, L_3 — провода, R — реостат, A — гальванометр, P — переключатель

шения образца может идти быстро (если только не наступают явления анодной пассивности), и метод рассматривался одно время как ускоренный метод определения коррозионной стойкости.

Самое элементарное рассмотрение показывает, что в этом случае расход металла (анода) будет пропорционален плотности тока, времени и значению электрохимического эквивалента. Таким образом, испытания этого рода не могут дать какого-либо представления о действительной коррозионной стойкости металлов, связанной с деятельностью микропар на поверхности металла. Сравнение результатов ускоренных испытаний при наложенном потенциале от внешнего источника тока с результатами обычных лабораторных и полевых испытаний действительно показало несоответствие тех и других. В настоящее время испытания этого рода совершенно оставлены как непригодные.

Простое измерение силы тока может быть с пользой применено при определении влияния контактов различных металлов между собой. С этим вопросом приходится встречаться довольно часто при решении многих практических задач в области коррозии. Простая установка для определения относительного влияния контактов изображена на фиг. 343. Электроды (образцы) электрохимических пар e_1, e_2 погружены в раствор, находящийся в сосуде V . Электроды зажаты в массивных латунных клеммах D , а последние укреплены в верхней доске S штатива прибора. Таким образом, электроды фиксируются всегда в определенном положении, и сохраняется постоянное расстояние между ними. Образцы имеют стандартные размеры и защищены в верхней части инертным лаком или защитной замазкой (на фигуре зачернено) во избежание влияния

ватерлинии; рекомендуется защитить также торцы образцов. Один электрод каждой пары присоединяется к общему проводу L_1 , а другой к клемме 1 переключателя. Клемма 3 каждого переключателя присоединена к общему проводу L_2 , ведущему к полюсному переключателю P и дальше к гальванометру A . Клеммы 2 переключателей присоединены к проводу L_3 , идущему через сопротивление R к проводу L_1 .

При таком устройстве прибора положение рычага переключателя на клемме 2 замыкает пару накоротко через сопротивление R . Перевод рычага на клемму 3 переключает пару с короткого на прибор. Переключатели должны быть высокого качества, чтобы не создавалось добавочное сопротивление на контактах. Промежуток между клеммами 2 и 3 должен быть малым, меньше ширины скользящего контакта на рычаге переключателя. Тогда переход пары от короткого на гальванометр (при переключении с 2 на 3) не вызывает хотя бы кратковременного размыкания пары, крайне нежелательного, так как оно может сильно влиять на силу тока. В качестве измерительного прибора применяется низкоомный высокочувствительный гальванометр, например, микроамперметр типа Кембридж или Гартман и Браун. Прибор при слишком высокой чувствительности, конечно, может быть соответственным образом шунтирован. Сопротивление R должно быть равно сопротивлению гальванометра; тогда пары и при коротком замыкании и при включении на гальванометр имеют одно и то же внешнее сопротивление. Паук P служит для переключения полюсов измеряемой пары в случае необходимости. Опыт ведут следующим образом. Все сосуды заполняют раствором; погружают электроды при положении переключателей на клемме 2 и отмечают время. Дают установиться току в течение получаса. Затем поочередно производят измерение силы тока каждой пары. Кривая для силы тока каждой пары строится во времени. Начальная точка (для $t=0$) экстраполируется. Вычисляют количество электричества Q , протекающее в паре, и относят к единице поверхности электрода. Значение Q будет равно площади, ограниченной осями координат и кривой $I-t$.

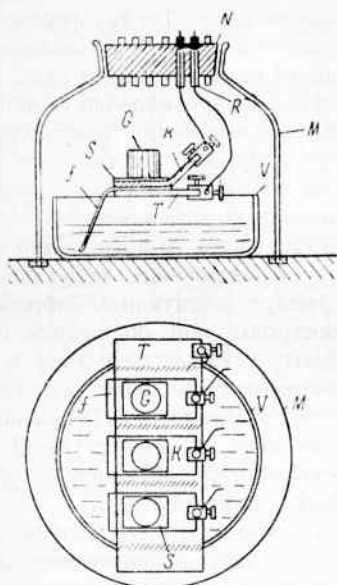
Величина Q/F и будет характеризовать влияние контакта. Знаки электродов будут характеризовать защитное или, наоборот, усиливающее действие на коррозию изучаемого металла. Если образцы до опыта взвесить, то можно после удаления продуктов коррозии получить потери в весе и сравнить их с результатами электрохимических измерений. Непременно следует поставить параллельно с испытанием контактов обычное определение коррозионной стойкости испытуемого металла вне контакта. Потери в весе можно по закону Фарадея пересчитать на Q/F и сравнить с данными, полученными в результате испытания контактов. Образцы для испытания можно брать не слишком большими — порядка 15×80 или 20×120 мм. При проведении электрических измерений полезно отмечать и качественные показатели — изменение внешнего вида образцов и раствора. Эта же схема годится и для подбора материалов для протекторов. В стаканы, наполненные электролитом, в котором будет эксплуатироваться конструкция, помещают образцы материала, для которого подбираются наиболее выгодный протектор и образцы протекторных материалов. Тогда относительное положение кривых $I-t$ укажет на сравнительную величину защитного действия, т. е. величину протект-эффекта.

Исследование протекторной защиты неблагоприятных контактов, а также выяснение дальности действия протектора и его необходимой площади требуют более сложных измерений. Схемы этого рода приведены в книге Н. Д. Томашова [20].

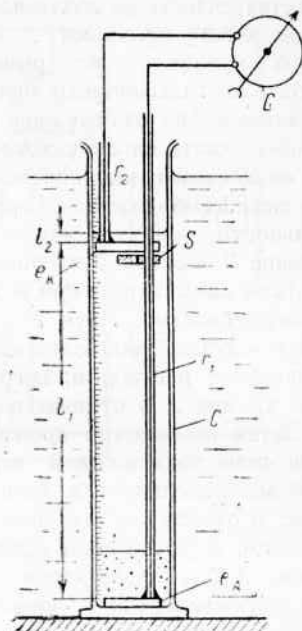
На фиг. 344 изображен прибор для определения действия контактов в том случае, если электролит располагается между контактируемыми металлами в виде тонкой пленки влаги. Образец испытуемого металла в виде пластины T помещается на края сосуда V , наполненного электролитом. На образец помещают длинные отрезки мягкой фильтровальной бумаги f , одним

концом спускающиеся в раствор. Поверх фильтровальной бумаги накладывают образец контактируемого материала K , а на него помещают стеклянную пластинку S и груз G . Образец и контактируемая пластина снабжены клеммами. Весь прибор находится под колоколом M ; провода выводятся через пробку N при помощи стеклянных трубок R , закрытых сверху кусочком замазки. Колокол служит для того, чтобы фильтровальная бумага поддерживалась во влажном состоянии.

Промежутки между наложенными пластинами закрашены изолирующим лаком (заштриховано), так же как и торцы образца и контактируемых



Фиг. 344. Прибор для определения влияния контактов при наличии тонкого слоя электролита (Акимов)



Фиг. 345. Прибор для определения склонности металла к образованию пар дифференциальной аэрации (Акимов)

пластинок. Схема соединения проводов такая же, как и в предыдущем приборе (фиг. 343). Условия коррозии в такой установке близки, например, к условиям коррозии в зазорах между разнородными деталями конструкции.

Склонность к образованию пар дифференциальной аэрации для данного материала также может быть определена с помощью измерения силы тока. На фиг. 345 изображен простой прибор для этой цели.

В высокий стеклянный градуированный цилиндр помещают два образца из одного металла в виде дисков. Контакт проводов с образцами осуществляется либо при помощи проводника, либо при помощи ртути. Проводники и места контактов проводников с образцами защищены стеклянными трубками, призматическими к образцам.

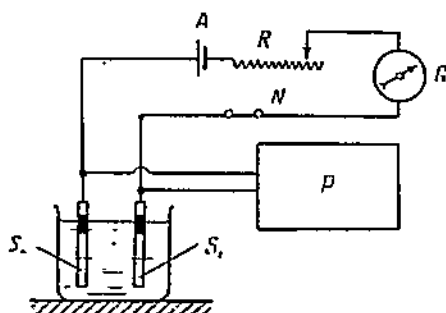
Трубка r_1 в верхней части имеет стопор S из инертного материала, прочно прикрепленный к трубке. Трубка r_1 проходит через верхний образец e_K , для чего последний имеет соответствующее отверстие и опирается на стопор. Таким образом, для разных опытов сохраняется постоянное расстояние между верхним и нижним образцом. Нижний образец засыпают на 5 см слоем чистого кварцевого песка. Весь прибор помещен в термостат для уменьшения конвекции за счет термических колебаний. В этих условиях

верхний образец e_K получит значительно больше кислорода из воздуха, чем нижний, и если материал склонен образовывать пары дифференциальной аэрации, то он станет катодом. Кривая силы тока во времени является характеристикой пары. Размеры образцов, расстояние l_1 , количество жидкости и расстояние поверхности образца e_K до ватерлинии должны быть стандартными. Особенно важно выдержать постоянство расстояния l_2 .

Достоинством описанного выше прибора является отсутствие необходимости продувать воздух через одну часть сосуда при постоянной определенной скорости. Кроме того, здесь не сказывается эффект перемешивания жидкости пузырьками воздуха.

Наиболее правильно для разработки ускоренного электрохимического метода использовать поляризационные кривые. Повидимому, впервые эта идея была применена Денисоном в ускоренном методе определения коррозионной активности почв (см. ниже).

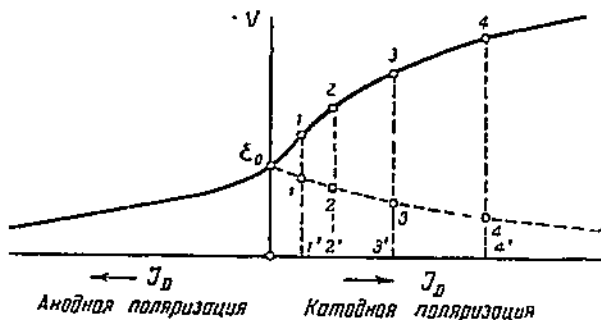
На фиг. 346 изображена принципиальная схема поляризационного метода. Два стандартных образца одного и того же материала (S_1 и S_2) погружены в электролит. От внешнего источника тока — аккумулятора A электроды поляризуются, один анодно, другой катодно. Налагаемое напряжение изменяется при помощи реостата R . Измерение потенциала производится при помощи потенциометра P . N — переключатель.



Фиг. 346. Схема ускоренного электрохимического метода определения скорости коррозии

S_1, S_2 — образцы, A — аккумулятор, R — реостат, G — гальванометр, P — потенциометр, N — ключ

На фиг. 347 показано, как должны изменяться потенциалы электродов при поляризации. Точка ϵ_0 отвечает электродному потенциалу в данных



Фиг. 347. Схема поляризационных кривых при поляризации от внешнего источника двух одинаковых электродов

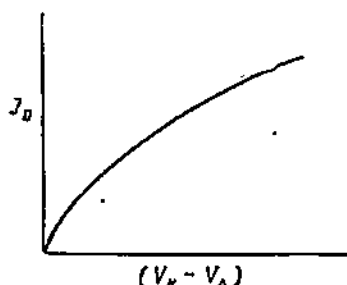
условиях без поляризации от внешнего источника тока. Потенциал одного из электродов станет двигаться по правой ветви (катодной), другого по левой ветви (анодной). Между электродами возникает некоторая разность потенциалов, измеряемая потенциометром, и будет течь ток, измеряемый с помощью чувствительного гальванометра.

На фиг. 347 кривая анодной поляризации пунктиром показана и в правой катодной части диаграммы. Тогда 1—1', 2—2', 3—3' и т. д. разности потенциалов ($\epsilon_K - \epsilon_A$), отвечающие определенным плотностям тока $I_D - I', 2', 3'$ и т. д.

Сопоставим эти значения в отдельной диаграмме (фиг. 348). Тогда мы получим кривую, которая и отвечает собственно результатам наших измере-

ний, так как в нашем приборе мы определяем силу тока и разность потенциалов между электродами, а не потенциалы отдельных электродов. Если кривая резко поднимается кверху, это указывает, что уже небольшим разностям потенциалов соответствуют большие силы токов, т. е. что скорость коррозии велика. Если, наоборот, кривая оказывается пологой, то, следовательно, скорость коррозии данного материала в данных условиях мала.

Поляризационный метод еще совершенно не разработан, но, повидимому, он может дать быстрые и надежные результаты во многих случаях. Можно предполагать, что особенно пригоден этот метод, для металлов, покрытых защитной пленкой, т. е., когда почти вся поверхность является катодной и лишь малая ее часть — анодной. Сюда относятся многие случаи коррозии железа и железных сплавов, меди и медных сплавов, алюминиевых сплавов

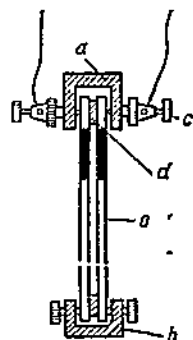


Фиг. 348. Поляризационная диаграмма. $I_D = f(V_K - V_A)$

в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией. Вероятно, если процесс идет с водородной деполяризацией, и если катодные участки составляют лишь малую часть всей поверхности, поляризационный метод менее пригоден, так как соотношение площадей анода и катода в испытании и в естественных условиях коррозии за счет собственных микропар будет различным. Чтобы еще больше приблизить этот метод к условиям практики, можно расположить электроды очень близко друг от друга (на расстоянии 1—2 мм). Тогда продукты коррозии анода и катода смогут взаимодействовать друг с другом и образовать вторичные пленки, которые, как известно, могут существенно влиять на скорость коррозионного процесса. На фиг. 349 изображено простое приспособление для осуществления этих условий. Рабочими оставлены только внутренние поверхности электродов; внешняя поверхность и торцы изолированы лаком.

Для автографической записи поляризационной кривой Н. Д. Томашов предложил использовать двойной зеркальный гальванометр и регистрирующее устройство аппарата Саладена для определения критических точек в сталях дифференциальным методом. Описание этого прибора имеется в руководствах по металловедческой методике (см., например, Одинг, Методы испытания металлов, 1944). Тогда одна система гальванометра должна давать отклонения, пропорциональные разности потенциалов, а другая — отклонения, пропорциональные силе тока.

Плавное и автоматическое изменение накладываемого напряжения может быть достигнуто путем применения моторчика Уоррена, соединенного с ползуном реостата, как сделала Г. Б. Кларк в лаборатории ВИАМ при усовершенствовании метода Бреннберта (см. ниже).



Фиг. 349. Приспособление для близкого расположения образцов

a — верхняя текстолитовая трубочка, *b* — нижняя текстолитовая трубочка, *o* — образец, *e* — латунные виты-алеммы, *d* — стеклянные прокладки

Испытания можно вести различным образом. Так, можно просто выдержать электроды в данном растворе определенное время, скажем, например, 24 часа, и затем снимать поляризационную кривую. Можно опыты вести иначе — дать небольшую начальную поляризацию (например, 0,05 V) и стабилизировать электроды в этих условиях 4 часа, затем снять поляризационную кривую; снова снизить наложенное напряжение до 0,05 V и повторить поляризационную кривую через 24 часа.

Каков бы ни был порядок проведения испытаний, необходимо, конечно, при сравнении различных металлов или коррозионных сред придерживаться всегда одних и тех же стандартных условий при постановке опытов. Еще лучше иметь для установленного порядка испытания ряд типовых поляризационных кривых для известных материалов, например, железа, фосфатированного железа, медистой стали, нержавеющей стали, алюминия, дуралюмина, анодно обработанного дуралюмина, меди, латуни, бронзы. Тогда сравнение результатов испытания поможет легче ориентироваться в оценке коррозионной стойкости нового материала или нового способа защиты. Следует иметь в виду, что все сказанное выше о поляризационном методе носит характер предположений для разработки очень перспективного быстрого метода и требует еще большой работы.

Мы уже отмечали выше, что идея использования поляризационных кривых была применена практически в методе Денисона для лабораторного испытания коррозионной активности почв. Сначала Денисон пытался создать прибор для измерения токов дифференциальной аэрации в почве, и поэтому его прибор носит отпечаток этого первоначального замысла. Лишь впоследствии Денисон применил поляризацию электродов от внешнего источника тока. Сущность метода ясна из нижеследующего описания Денисона [24].

«Коррозионная активность почв определяется по соотношению между плотностью тока и потенциалом коррозионной пары, состоящей из электродов, изготовленных из одного и того же материала, и почвы в качестве электролита.

Если употреблять в качестве катода стальную сетку, к которой доступ воздуха облегчен по сравнению с анодом, получается пара дифференциальной аэрации, создающая собственный ток.

Кривые плотность тока — потенциал получаются для таких пар при помощи поляризации электродов от внешнего источника тока. Было установлено, что среднее значение тока, измеренного в определенных границах потенциала, соответствует относительной коррозионной активности почвы, определенной в результате полевых испытаний.

Ячейка состоит из двух стальных электродов, отделенных слоем влажной почвы, и помещена в латунном кольце, образующем часть внешней цепи (фиг. 350). Катодом является стальная сетка (16 меш) из проволок диаметром 0,46 мм. Сетка припаяна к латунному кольцу на расстоянии 2 мм от верхнего края кольца. После того как ячейка наполнена почвой, сверху помещают анод, представляющий стальной диск диаметром 45 мм и толщиной 0,3 мм. Верхняя поверхность почвы, не покрытая анодом, защищается от проникновения воздуха тонким слоем парафина.

Электрический контакт между анодом и катодом осуществляется при помощи проволоки, припаянной к аноду, и клеммы, находящейся на латунном кольце.

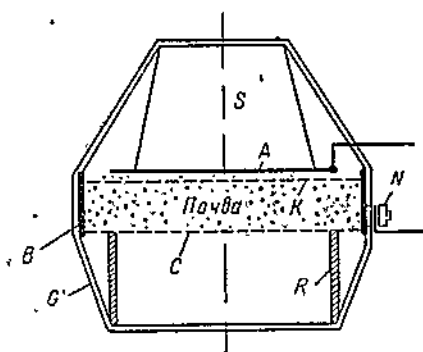
Габаритная площадь катода делается равной площади анода с помощью изоляции парафином кольцевой части сетки и внутренней поверхности латунного кольца. Так как латунное кольцо изолировано парафином, оно служит только проводником тока. Анод прижимают к почве посредством резиновой пробки и резинового кольца, охватывающего всю ячейку. Отдельные детали прибора изображены на фиг. 350.

Опыты проводились следующим образом.

Ячейки (10 шт.) наполняют почвой, размолотой так, чтобы частицы ее проходили через сито № 20. Почву в ячейке слегка спрессовывают посредством груза в 500 г. Просыпание почвы через сетку предотвращается наложением на сетку кружка фильтровальной бумаги диаметром 5 см. Почву смачивают водой из бюретки и накладывают тонкое колечко парафина вокруг краев ячейки. Теперь фильтровальная бумага может быть удалена, и пространство, в котором она помещалась, можно также заполнить почвой. Почва насыщается влагой путем абсорбции ее из полоски фильтровальной бумаги; при этом ячейка поддерживается на расстоянии 2,5 см от уровня воды, в которую погружена бумага. Каждую ячейку помещают в индивидуальный сосуд, прикрытый стаканом для предотвращения испарения. Период насыщения 2 часа,

затем почва в каждой ячейке доводится до эквивалента влажности по методу Шофилла.

Подготавливается батарея из десяти 7,5-см воронок Бюхнера. В каждую воронку на фильтровальную бумагу помещают тонкую суспензию каолина в воде, в количестве, достаточном, чтобы создать слой около 1 мм толщиной. При помощи этого слоя можно поддерживать требуемую разность давления до 1 ат между внутренним пространством сосуда и внешней поверхностью слоя. Второй кусок фильтровальной бумаги помещают на слой каолина и насыщают водой, после чего ячейку ставят дном на бумагу. Разность давления в 10 см рт. ст. поддерживается в течение часа, после чего давление поднимается на 5 см каждые 10 мин., пока не будет достигнута разность давления



Фиг. 350. Прибор Денисона для определения коррозионной активности почв (Денисон)

A — анод (диск), K — катод (сетка стальная), B — латунное кольцо, C — латунная сетка, R — стеклянное кольцо, S — резиновая пробка, N — клемма, G — резиновая лента (кольцо)

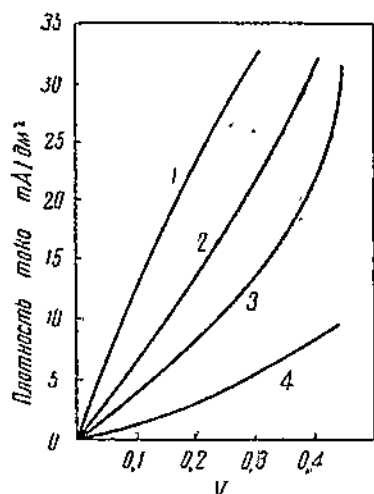
в 59 см. Это давление, поддерживаемое 1 час, снижает содержание влаги до насыщения, отвечающего эквиваленту влажности.

При испытании органических почв (болота, торфяники), для которых среднее содержание влаги близко к насыщению, правильнее снижать содержание влаги только несколько ниже точки насыщения, а не до эквивалента влажности. Этого достигают, подвергая ячейку разности давлений в 5 см вод. ст. в течение получаса.

Введение воды в эти почвы облегчается предварительной обработкой алкоголем и эфиром. Вследствие заметной склонности органических почв абсорбировать кислород, который необходим для деполяризации на катоде, следует опустить слой на 1 см ниже катода. Эта предосторожность не является необходимой при испытании почв с высокой концентрацией солей.

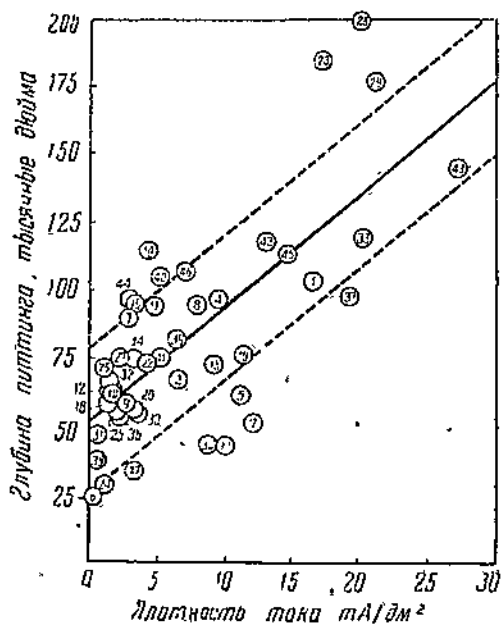
В то время как устанавливается надлежащая влажность почвы, можно подготавливать электроды: одна сторона каждого анода шлифуется на бумаге № 1/0. Затем электроды очищают алкоголем и эфиром с последующей протиркой фильтровальной бумагой, смоченной водой. Припаивают проволоку к противоположной стороне анода и лакируют. После того как почвы в ячейках достигли требуемой влажности, аноды помещают в надлежащее положение и осуществляют электрический контакт между анодом и катодом через клемму. Верхнюю поверхность почвы между анодом и краями ячейки покрывают тонким слоем парафина и каждую ячейку помещают в сосуд с притертой пробкой, на дно которого налито немного воды для поддержания влажности. После замыкания проводников сосуда с ячейками помещают в термостат

на 18 час. при 30° для стабилизации электродов. При проведении электрических измерений ячейки извлекают из сосуда, соблюдая предосторожность в отношении испарения влаги. Каждую ячейку присоединяют к потенциометру посредством 10-контактного переключателя. Чтобы избежать изменений в потенциалах электродов во время измерений вольтажа, необходимо, чтобы ток размыкался только на долю секунды во время балансировки потенциометра. Для этой цели применяется быстросрабатывающий ключ. Так как требуются значения потенциала только за счет поляризации от внешнего источника тока, то сначала измеряется вольтаж после размыкания цепи и нахождения ее в таком состоянии в течение получаса. Эти значения вычитаются алгебраически из последующих отсчетов. Затем ячейки соединяются последовательно и через них пропускается ток от 22.5 V радиобатарей. Измерения вольтажа



Фиг. 351. Поляризационные кривые для ряда почв (Денисон)

1 — пористая глина (Монтезума), 2 — глистый суглинок (Фермонт), 3 — глина, 4 — глистый суглинок (Квэкс)



Фиг. 352. Корреляция между максимальной глубиной питтинга на 1 кв. фут поверхности железной трубы за 12 лет и средней плотностью тока при лабораторных испытаниях на приборе Денисона (Денисон)

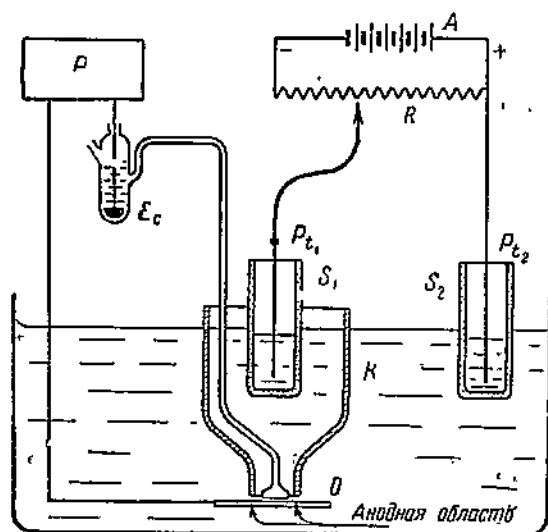
производят при нескольких значениях плотности тока. Каждое значение плотности тока поддерживают в течение 10 мин., чтобы установилось некоторое стационарное состояние. Типичные поляризационные кривые представлены на фиг. 351.

Сравнение с коррозионными данными производится для вычисленной средней плотности тока в границах 0—0.3 V для каждой почвы. Верхняя граница 0.3 V выбрана как находящаяся еще в пределах разностей потенциалов, возникающих при дифференциальной аэрации.

Сопоставление результатов коррозионной активности почв, измеренной по методу Денисона и по данным полевых испытаний (глубина питтинга), представлено на фиг. 352. Видно, что в общем имеется ясная корреляция между лабораторными и полевыми испытаниями. В настоящее время в США метод Денисона принят для практической быстрой оценки коррозионной активности почв.

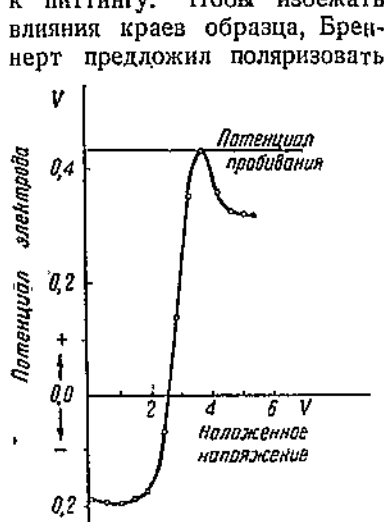
На практике нержавеющие стали часто обнаруживают интенсивную коррозию в виде глубокого питтинга. Поэтому уже много лет ведутся поиски быстрого метода определения стойкости нержавеющей стали по отношению

к этому именно виду коррозионного разрушения. В 1935 г. Бреннерт (Швеция) предложил следующий ускоренный метод [25]. Образец нержавеющей стали поляризуется анодно от внешнего источника тока, и одновременно измеряется электродный потенциал образца. При достижении некоторой величины наложенного потенциала происходит разрушение защитной пленки на образце в одной или нескольких точках, вследствие чего электродный потенциал образца падает. Максимальное значение электродного потенциала, за которым начинается падение потенциала, носит название „потенциала пробивания“ и характеризует устойчивость нержавеющей стали по отношению к питтингу. Чтобы избежать влияния краев образца, Бреннерт предложил поляризовать



Фиг. 353. Схема установки для определения склонности нержавеющей сталей к питтингу (Бреннерт)

A — аккумуляторная батарея, Pt₁ и Pt₂ — платиновые электроды, K — стеклянный колокол, S₁ и S₂ — пористые сосуды, R — реостат, E_c — каломельный электрод, P — потенциометр, O — образец



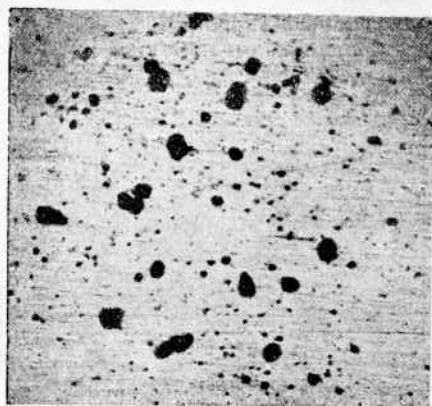
Фиг. 354. Определение потенциала пробивания стали 18—8. Поверхность протравлена в смеси HCl + FeCl₃ и пассивирована в растворе 30% HNO₃ 10 мин.

образец не обычным образом, а помещая его в электрическое поле между двумя электродами, через которые пропускается ток таким образом, чтобы определенный участок образца поляризовался анодно. На фиг. 353 изображена схема оригинальной установки Бреннерта. При таком расположении поверхность образца, обращенная к тубусу колокола, будет поляризована анодно, и при помощи „носика“ специальной формы от каломельного электрода можно измерять электродный потенциал анодно поляризуемого участка образца нержавеющей стали. Усиление анодной поляризации достигается перемещением движка реостата, вследствие чего повышается наложенное на платиновые электроды напряжение и, следовательно, сила поляризующего тока. На фиг. 354 изображен типичный ход кривой потенциал — наложенное напряжение.

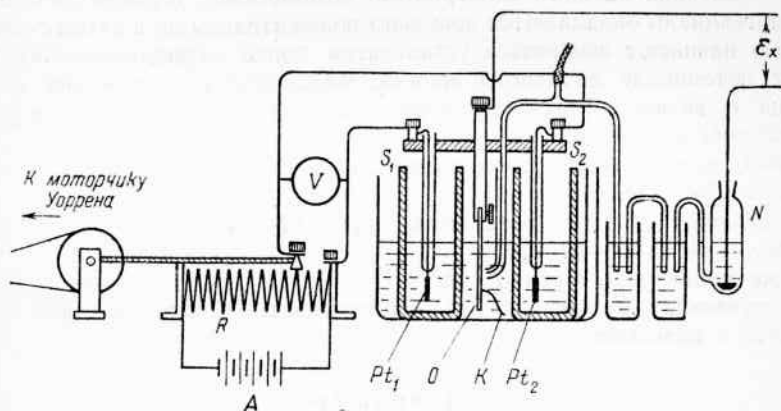
Ценность метода Бреннерта, помимо быстроты и простоты определения, состоит в том, что при этом испытании воспроизводится тот именно вид коррозионного поражения, который важен практически в данном случае (питтинг). Падение потенциала вниз от максимума связано в этом методе с появлением первого питтинга или ряда питтингов. На фиг. 355 дана фотография образца нержавеющей стали после испытания. Ясно видны питтинги, образовавшиеся во время испытания. Практическая проверка метода Бреннерта

показала, однако, целый ряд неудобств, сильно уменьшающих воспроизводимость результатов испытания. К недостаткам метода следует отнести сложность монтировки образца в горизонтальном положении, трудность сохранения расстояния между образцом и тубусом колокола, трудность плавного и достаточно медленного изменения налагаемого напряжения от руки. Поэтому в нашей лаборатории (совместно с Г. Б. Кларк) был разработан новый аппарат, схема которого представлена на фиг. 356. Здесь образец находится в вертикальном, строго фиксированном положении, а изменение наложенного напряжения производится не от руки, а при помощи моторчика Уоррена,двигающего контакт на реохорде.

Эта установка позволяет получить вполне воспроизводимые результаты. При проведении испытаний следует обращать особенное внимание на тщательную и постоянную для данной серии опытов подготовку поверхности образцов. В частности, образцы должны быть хорошо обезжирены, что легче всего достигается при обработке образцов трихлорэтиленом в аппарате Сокслета. Рекомендуется защищать торцы образца и ватерлинию инертной замазкой или лаком. Производятся испытания в растворе $0.1N$ NaCl; впрочем, изменение концентрации раствора в пределах $0.01—0.1N$, повидимому, мало влияет на полученные результаты. Образец после погружения в раствор



Фиг. 355. Питтинг на стали 18—8 после испытания по методу потенциала пробивания. $\times 4$ (Кларк и Акимов)



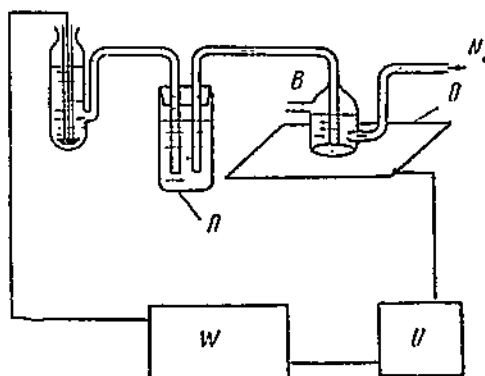
Фиг. 356. Схема установки для испытания нержавеющей стали на точечную коррозию (Кларк и Акимов)

A — аккумуляторная батарея 13 В , R — реохорд $380\ \Omega$, S_1 , S_2 — пористые сосуды, Pt_1 , Pt_2 — платиновые электроды, K — внутренний сосуд с тубусом, O — образец, N — каломельный электрод

выдерживают в течение $20—30$ мин. до установления постоянного значения потенциала, после чего приводят в действие моторчик и начинается поляризация электрода постоянно возрастающим током. Испытание рекомендуется производить при термостатическом контроле. Не только влияние изменения состава стали на склонность к образованию питтинга, но и влияние термической обработки, обработки поверхности, чистоты стали может быть обнаружено при помощи этого метода. Следует, однако, отметить, что имеется еще очень

мало данных относительно соответствия между результатами этого метода и данными испытаний стали в естественных условиях.

В самое последнее время в США был предложен метод оценки лакокрасочных пленок по изменению электродного потенциала образца [26]. Установка для этой цели показана на фиг. 357. Здесь баллончик *В* без дна прижимается к поверхности окрашенного образца *О*. Баллончик соединен через промежуточный сосуд *П* с нормальным каломельным электродом. Через воду в баллончике все время пропускается азот. Потенциал записывается при помощи саморегистрирующего потенциометра *W*. Так как лакокрасочная



Фиг. 357. Схема для измерения электродных потенциалов лакокрасочных пленок (Гибней).
О — образец, П — промежуточный сосуд с водой,
W — потенциометр, U — усилитель

пленка и вода имеют большое сопротивление, в измерительную схему включен ламповый усилитель *U*. Автор метода (Гибней) подчеркивает, что очень важно удалить кислород из воды, однако, деталей этой части работы не сообщается и остается совершенно неясной роль продувки азотом воды в баллончике. Испытания проводились следующим образом: образцы из одного и того же материала с различными лакокрасочными покрытиями делились на две одинаковые партии. После выдержки образцов в лаборатории при 20° и 50% относительной влажности, первая партия отправлялась для полевых испытаний (крыша лаборатории в Сэммит); вторая партия посту-

пала на испытание методом электродных потенциалов. В самом начале электродные потенциалы оказываются довольно положительными, а затем с различной скоростью начинают изменяться (становятся более отрицательными), приближаясь к потенциалу активного железа. Медленность достижения активного состояния и является мерой коррозионной стойкости. Для оценки результатов испытания составлены следующие шкалы:

- А. Кривая электродного потенциала не достигает активного состояния и через 100 час.
- В. Достижение активного потенциала через 12—100 час.
- С. То же — через 5—12 час.
- Д. То же менее, чем через 5 час.

Как указывает автор метода, лабораторные испытания дали хорошую сходимость с полевыми.

Л и т е р а т у р а

1. Акимов, Коррозия легких алюминиевых сплавов в контакте с другими металлами, Тр. ЦАГИ, № 70, 1931.
2. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполаризацией, Тр. ВИАМ, № 56, 1938.
3. Burns, Электрохимическая методика в коррозионных исследованиях, J. Appl. Phys. 8, 398, 1937.
4. Bannister a. Evans, J. Chem. Soc., 1361, 1930.
5. Haring a. Thomas, Trans. Electrochem. Soc., 48, 293, 1935.
6. McAuley a. Bastow, J. Chem. Soc., 85, 1929.
7. Hoar a. Evans, J. Iron a. Steel Inst., 126, 379, 1932.
8. Uhlig, Metals Technologic, Oct. 1939, Techn. Publ., № 1126.
Об измерении электродных потенциалов нержавеющей стали см. также: Strauss u. Hinüber, Z. Elektrochem., 34, 407, 1928.
Morgan Dalsimer a. Smith, J. Franklin Inst., 219, 157, 1935.

- Benedikts a. Sundberg, J. Iron a. Steel Inst., 114, 210, 1926.
9. J. Aubert, Contribution à l'étude de la corrosion de Fer, Paris, 1933.
10. Акимов и Олешко, Исследование структурной коррозии алюминиевых сплавов, Тр. ВИАМ, № 18, 1934.
11. Müller u. Dürichen, Z. Elektrochem., 42, 31, 1936.
12. Compton a. Haring, Trans. Electrochem. Soc., 62, 345, 1932.
13. Стрелков, Анализ и автоматический контроль по величине pH, изд. ВНИТОЭ, 1940.
14. Пчелин, Измерение активности водородных ионов стеклянным электродом, Газ-легпром, 1941.
15. Dole, The glass electrode, New-York, 1941.
16. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов. 800, Металлургиздат, 1941.
17. Shutt a. Walton, Пассивность золота, Trans. Faraday Soc., 28, 740, 1932.
- См. также: Karchulin, Z. Elektrochem., 42, 722, 1936.
18. Эршлер, Ж. физ. хим., 1941.
19. Кларк и Акимов, Необратимые электродные потенциалы металлов, Докл. АН СССР, 30, 798, 1941.
20. Томашов, Защита металлических конструкций от коррозии протекторами, 1940.
21. Brown a. Mears, Электрохимическая коррозия, Trans. Electrochem. Soc., 74, 495, 1938.
22. Томашов, Диссертация, 1943.
23. Tödt, Z. Elektrochem., 34, 586, 853, 1928; 40, 536, 1934.
24. Denison, Электролитическое измерение коррозионной активности почв, J. of Res. Nat. Bureau of Standards, 17, № 3, 363, 1936.
25. Brenner, Метод испытания сопротивления нержавеющей стали питтингу, Jernkontorets Annalen, 119, 281, 1935, J. Iron a. Steel Inst., 135, № 1, 107, 1937.
26. Gibney, J. Bell Teleph. Comp., 1941.

Глава X

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ И ИСПЫТАНИЯ В НАТУРУ

§ 1. Испытания в атмосфере

Испытания в атмосфере принадлежат к особенно длительным испытаниям и проводятся, как правило, в течение не менее года, а большей частью еще дольше. Так, например, ASTM (American Society for Testing Materials) проводило атмосферные испытания черных железных листов в течение 20 лет.

Как правильно указывает Раудон [8], не следует смешивать испытания в атмосфере с испытаниями в натуру. Когда эксплуатируется готовая конструкция, условия коррозии значительно сложнее, чем при испытании отдельного неподвижного образца. При проведении атмосферных испытаний переменными обычно являются:

- 1) состав металла и обработка его поверхности,
- 2) защитные слои,
- 3) атмосферные условия,
- 4) условия коррозии (контакты с металлами и неметаллами и др.).

Большое число переменных заставляет проводить опыты с большим количеством образцов, особенно если преследуется всестороннее исследование новых материалов или методов защиты.

Чтобы проводить испытания большого числа образцов в разных типичных атмосферных условиях, приходится организовать коррозионные станции в различных точках данной страны. Пионером в этом деле была Великобритания [1, 2, 3, 4, 5]. На территории британских островов и доминионов (а также в Норвегии) было организовано 14 коррозионных станций (фиг. 358). Эти станции позволяли испытывать металлические образцы в следующих атмосферных условиях:

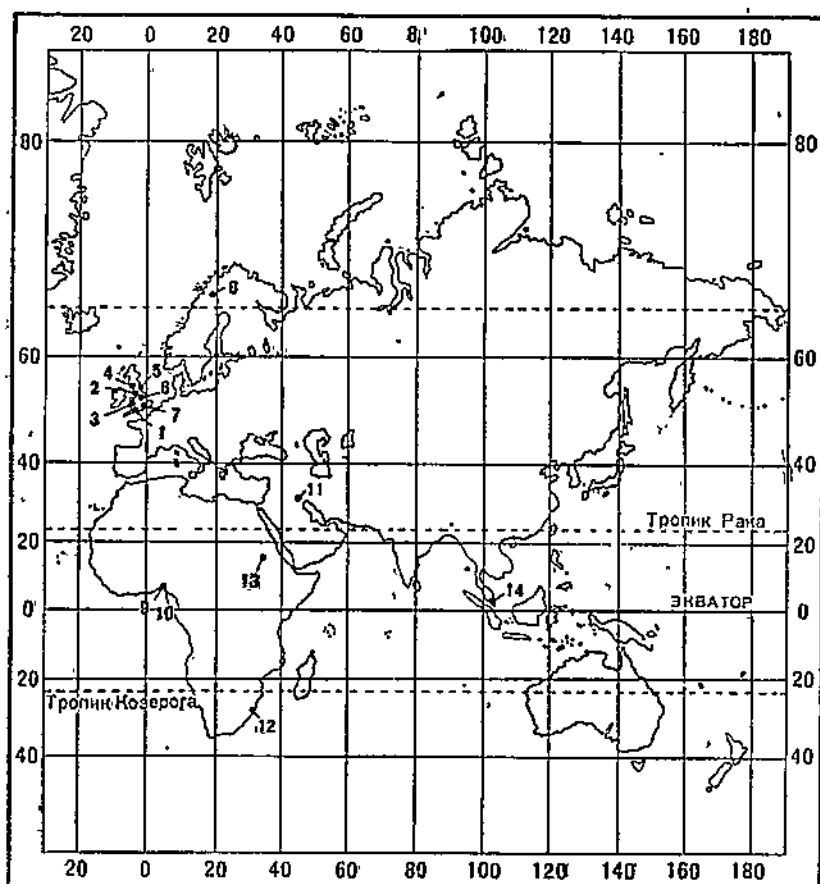
Вульвич (Англия) — промышленная атмосфера,
Шеффилд (Англия) — промышленная атмосфера,
Лентид-Уэллс (Англия) — не загрязненная атмосфера, но с большим количеством дождей с Атлантического океана, содержащая соль,
Кэлшотт (Англия) — морская атмосфера,
Дав-Холс (Англия, туннель) — атмосфера, сильно загрязненная,
Мезеруэлл (Англия) — промышленная атмосфера,
Хартум (Африка) — тропическая, сухая атмосфера,
Сингапур (Азия) — тропическая, морская атмосфера,
Басра (Африка) — жаркая, сухая атмосфера,
Апапа, Нигерия (Африка) — тропическая, морская атмосфера,
Аро, Нигерия (Африка) — тропическая, удаленная от моря атмосфера,
Абиско (Швеция) — полярная, не загрязненная атмосфера.
Обширные испытания цветных металлов в Англии были произведены на пяти станциях.

1. Кардингтон — сельская атмосфера,

2. Буэнавиль — атмосфера пригорода,
3. Бирмингем (центр) — городская атмосфера,
4. Уэнфилд — промышленная атмосфера,
5. Сауспорт — морская атмосфера.

В США также давно ведутся широкие испытания металлов в атмосферных условиях, для чего в стране создана сеть коррозионных станций.

В США проводятся обширные испытания гальванических покрытий на стали и различных цветных металлах, организованные объединенным комите-



Фиг. 358. Расположение Британских коррозионных станций

том ASTM. Отчеты о работе Объединенного коррозионного комитета Института железа и стали в Англии периодически публикуются в виде Corrosion Report [3, 4, 5, 6, 7].

В США отчеты о работах по атмосферной коррозии публикуются в Transaction of ASTM [9, 10, 11].

В нашей стране до сих пор, к сожалению, не создана сеть коррозионных станций, хотя потребность в этом ощущается уже давно. Огромная советская страна обладает большим разнообразием климатических условий, и различное применение металлов и разнообразный выбор методов защиты в большой степени будут зависеть от результатов широко поставленных испытаний в различных атмосферных условиях.

Надо сказать, что здесь очень трудно что-либо предсказать. Так, например, исходя из температурных условий, казалось бы, что побережье Белого

моря более благоприятно, т. е. что здесь коррозия должна идти слабее, чем, например, на побережье Черного моря. Однако эксплуатационный опыт наших воздушных путей на севере говорит обратное. Здесь часто приходится встречаться со столь быстрым коррозионным разрушением алюминиевых сплавов, что условия Белого моря, вероятно, не менее опасны в коррозионном отношении, чем побережье Черного моря. Конечно, окончательный ответ могут дать только проведенные в строгих условиях длительные испытания ряда металлов в типичных атмосферах. Требуется большая предварительная работа и консультация с метеорологами, чтобы правильно наметить размещение коррозионных станций. Удобно, если станция расположена недалеко от метеорологической станции, тогда постоянные и надежные наблюдения над состоянием атмосферы будут относиться и к коррозионной станции.

Во всяком случае, относительно местности, на которой находится коррозионная станция, мы должны располагать следующими основными сведениями: средняя годовая температура, средняя температура каждого месяца, среднегодовое и среднеемесячное количество осадков, число дней с осадками в году, число солнечных дней в году, средняя годовая и месячная влажность, изменение влажности в течение суток для разных месяцев, основная характеристика ветров.

Очень важно получать, как Британский коррозионный комитет, периодическую информацию о составе и физическом характере загрязнений в воздухе (примеси газов, частички соли, угля, пыли и т. д.).

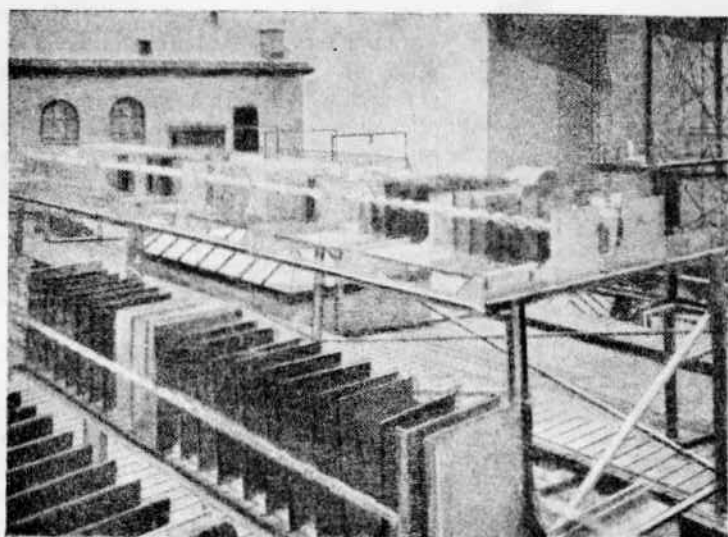
Один из примененных здесь методов состоит в собирании образцов дождевой воды и анализе последней.

В отношении выбора размеров образцов имеются, как и в случае других методов испытания, две тенденции. Одни предпочитают большое число малых образцов (порядка 5×10 см), другие — меньшее количество крупных образцов (порядка 20×40 см и больше). И тот и другой метод имеют свои преимущества (гл. VII, § 1). Так как атмосферная коррозия идет довольно медленно, то одним из основных требований к образцам при испытании в атмосфере является большое значение отношения поверхности образца к весу. В особенности важно это условие, если в качестве критерия коррозии выбирается изменение в весе или изменение механических свойств. Наиболее подходящими объектами для атмосферных испытаний являются листы, тонкостенные профили и трубы, проволока, сетка. Следует отметить, что слишком большой размер образцов (больше 20×30 см) сильно затрудняет их взвешивание. Число параллельных образцов не должно быть меньше двух. Если хотят использовать количественные показатели коррозии, что связано с обработкой образцов и невозможностью их дальнейшего использования, то в испытании запускают большую партию в 10—12 одинаковых образцов в одних и тех же условиях. Весь период испытания разбивают на 5—6 сроков (например 0,5, 1, 3, 5, 10 лет) и отбирают по истечении каждого срока два образца, подвергающихся соответствующей обработке (удаление продуктов коррозии для определения уменьшения веса, вырезка образцов для механических испытаний и др.).

В ряде испытаний на атмосферную коррозию употреблялись образцы для механических испытаний, вырезанные из листов. Однако правильное испытывать листы или заготовки в виде пластин, из которых уже после действия атмосферы вырезают образцы требуемой формы. Этим самым устраняется влияние краев, о чем уже говорилось в гл. VIII, § 1. Все же ошибки от применения уже готовых образцов в случае атмосферной коррозии не слишком велики, особенно если защитить торцы каким-либо лаком.

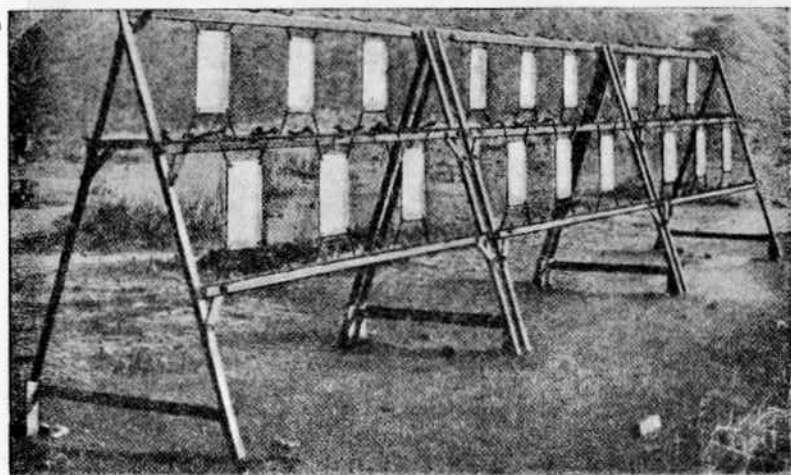
При проведении полных испытаний на атмосферную коррозию, конечно, могут быть использованы в качестве образцов также и готовые детали или части конструкций. В этих случаях, за редкими исключениями, удается применять только качественные показатели коррозии.

Аппаратура для испытаний, т. е. основное оборудование коррозионной станции для испытаний в атмосфере, довольно проста и сводится к приспособлениям, прочно удерживающим образец в определенном положении во все время испытания. Существует, однако, целый ряд разнообразных устройств этого рода.



Фиг. 359. Установка для испытания на атмосферную коррозию Американского общества испытания материалов (ASTM). Станция в Нью-Йорке

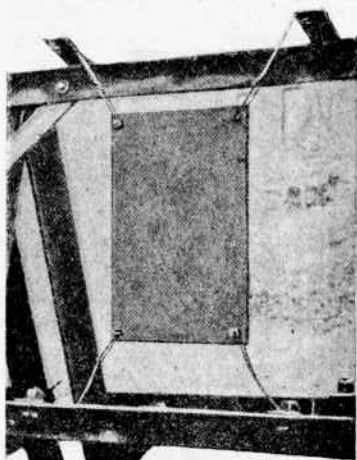
Прежде всего установки можно разделить на два основных типа: не защищающие образцов от осадков (открытый тип) и защищающие образцы от



Фиг. 360. Стенд для испытания в атмосфере стальных образцов, применяемый на британских коррозионных станциях

осадков (закрытый тип). Установка открытого типа, применяемая коррозионным комитетом ASTM, изображена на фиг. 359. Здесь образцы опираются и удерживаются в вертикальном положении с помощью фарфоровых изолято-

ров, надетых на железные трубки, укрепляемые в соответствующих стойках из таврового и уголкового железа. Подробное описание этих установок с чертежами дано в сообщениях Коррозионного комитета ASTM [11] (станции, изображенная на фиг. 359, расположена на крыше здания). Аналогичного же типа станции строятся и на земле. В этом случае станция окружается прочной железной сеткой высотой $1\frac{1}{2}$ —2 м с запирающейся дверью.

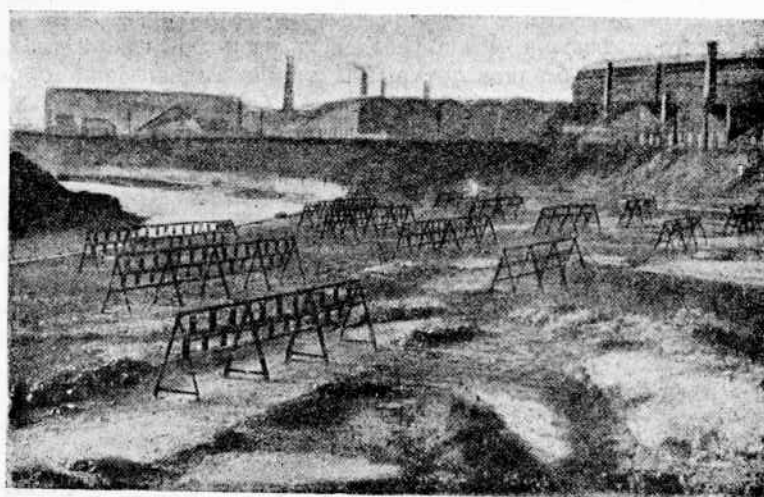


Фиг. 361. Способ крепления образцов при помощи проволоки

лени «внешней» и «внутренней» поверхности. Первая высыхает быстрее, и стекающие капли дождя легче смывают с этой стороны загрязнения в виде пыли и продукты коррозии.

На фиг. 360 изображен стенд для стальных образцов, применяемый на британских коррозионных станциях. Детали крепления образца посредством проволоки изображены на фиг. 361.

Общее расположение стендов на станции в промышленном районе показано на фиг. 362. В выше приведенных примерах образцы укрепляются вертикально. Однако столь же часто применяется наклонное расположение образца (фиг. 363). Такое положение образцов приближает условия испытания к эксплуатационным условиям, так как в практике строго вертикальное положение поверхности встречается сравнительно редко. Однако в случае наклона образцов часто наблюдается разница в пове-

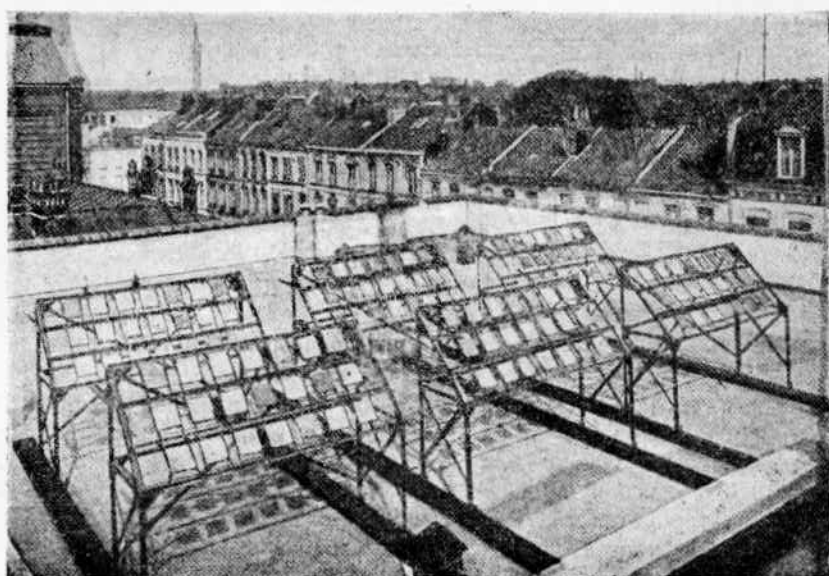


Фиг. 362. Британская коррозионная станция в промышленном районе

Очень важно так расположить стенды и образцы на стендах, чтобы образцы не мешали циркуляции воздуха и не загромождали друг друга от солнечных лучей. Часто линии стендов располагаются с запада на восток так, что плоскости образцов обращены к югу и северу.

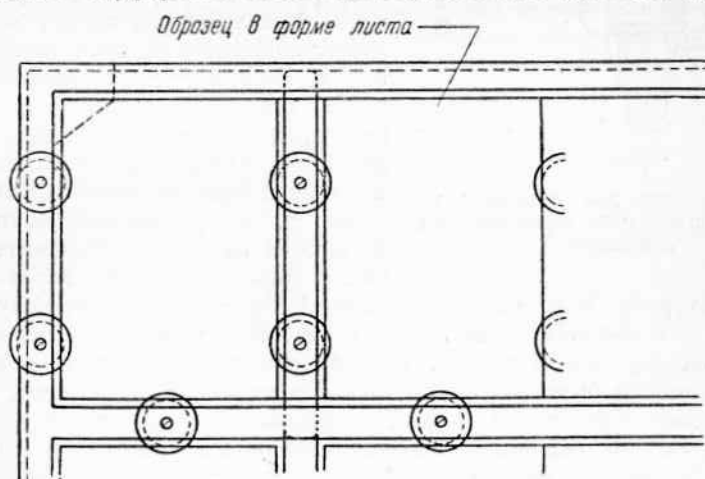
Если коррозионная станция устраивается для долговременных испытаний (не менее 5 лет), то стенды должны изготавливаться из железа, причем необходимо, чтобы сама железная конструкция была хорошо защищена от коррозии при помощи оцинковки или многослойного надежного лакокрасочного покрытия.

Дерево для изготовления стендов — мало подходящий материал вследствие как малой долговечности, так и гигроскопичности. Дешевые деревянные окрашенные стенды могут быть применены лишь для сравнительно коротковременных испытаний (1—2 года).



Фиг. 363. Наклонное расположение образцов на стендах коррозионной станции

Очень важный момент представляет способ крепления образцов на стенде. Образцы должны удерживаться на стенде при помощи деталей из нейтральных материалов. Фарфоровые изоляторы, примененные для этой цели ASTM



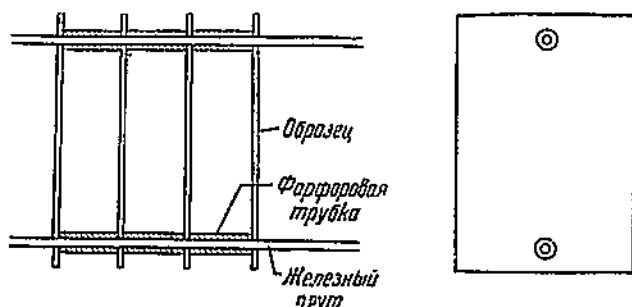
Фиг. 364. Крепление образцов на железной оцинкованной раме при помощи изоляторов

представляют очень удачное решение вопроса. Нельзя рекомендовать применение для удерживающих приспособлений дерева и резины.

На фиг. 364 представлено крепление небольших образцов в одной плоскости при помощи изоляторов, укрепленных на железной оцинкованной раме.

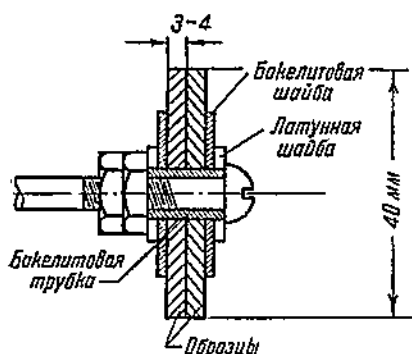
Осями изоляторов служат болтики или винты. Вся рама может быть помещена в вертикальном или наклонном положении на стенде.

На фиг. 365 изображено крепление образцов при помощи железного прута. Последний должен быть хорошо изолирован от образца слоем эмали



Фиг. 365. Крепление образцов при помощи железного прута

или в крайнем случае кусками надетой на прут резиновой трубки. Пруты укрепляются в конструкции стенда. Образцы отделяются друг от друга отрезками фарфоровой трубки или короткими трубками из пластмассы. Недобротством этого способа крепления является необходимость снимать много образцов, если требуется снять образец, находящийся в средней части прута. Надежная конструкция стенда и прочное крепление образцов — дело большой важности. При длительных испытаниях могут выпасть дни, когда ветер будет достигать очень большой силы (ураган). Понятно, что непрочное сооружение при этом может быть разрушено и образцы, наблюдение за которыми производилось ряд лет, будут безвозвратно испорчены. Крепление на стенде образцов из проволоки обычно не представляет затруднений. Образцы для испытания металлических контактов на атмосферную коррозию, предложенные ASTM, изображены на фиг. 366. Общая продолжительность испытания и частота наблюдений за образцами, т. е. разделение всего периода испытания на определенные интервалы, зависят прежде всего от характера испы-



Фиг. 366. Образцы для испытания на атмосферную коррозию металлических контактов

туемого материала и от цели испытания. Конечно, магниевые полуфабрикаты требуют для испытания более короткого времени и более частых интервалов для наблюдения, чем железные. Во всяком случае, в начале испытания наблюдения должны быть более частыми. Для железных материалов, например, можно рекомендовать такой порядок испытания: 1, 3, 6 мес.; 1, 2, 3, 5 лет.

Если испытание ведется со специальными целями, например, определяется изменение (тускнение) полированной поверхности, то интервалы будут вначале еще гораздо более частыми.

Испытания цветных металлов коррозионного Комитета ASTM, предусматривающие общий срок в 25 лет, проводились по такому плану: 1, 3, 10, 15, 25 лет.

Иногда приходится изменять намеченные сроки в связи с наблюдаемыми изменениями на образцах, соответственно укорачивая или удлиняя интервалы между осмотром и изъятием образцов для количественных определений.

Наиболее распространенным критерием коррозии при полных атмосферных испытаниях является изменение внешнего вида образцов после определенного времени действия атмосферы. Сравнение всегда ведется по отношению к исходным образцам. Поэтому состояние поверхности образца до испытания должно быть тщательно описано и, если возможно, зафиксировано в виде фотографии.

Термины для описания вида поверхности прокорродировавших образцов часто варьируют в зависимости от места и программы испытания. В этом отношении весьма желательно однообразное употребление определенных терминов. Для описания продуктов коррозии на нежелезных металлах Коррозионный комитет ASTM употребляет три термина: потускнение, пленка и ржавчина. Термин „потускнение“ применяется в тех случаях, когда слой продуктов коррозии весьма тонок — происходит только легкое изменение цвета поверхности образца. Термин „пленка“ употребляется для более толстых слоев продуктов коррозии и „ржавчина“ — для толстых, легко заметных слоев продуктов коррозии. Строение слоев продуктов коррозии описывается при помощи терминов: очень гладкий, гладкий, средний, грубый, очень грубый, плотный и рыхлый. Цвет продуктов коррозии должен быть обязательно указан, так как состав продуктов коррозии тесно связан с их цветом. Наконец, важно указать степень сцепления слоя продуктов с металлом, хотя бы при помощи терминов: пристающий, отстающий. Таким образом, определение характера продуктов коррозии может иметь следующий вид: „гладкий, плотный, хорошо пристающий, черный слой“ или „грубый, рыхлый, плохо пристающий, красно-бурый слой“. Вероятно, большую помощь в фиксации внешнего вида может оказать применение цветной фотографии.

Наблюдение внешнего вида не ограничивается описанием характера продуктов коррозии, следует хотя бы приблизительно отметить их количество и распределение. Количество продуктов коррозии указывают при помощи процента площади, захваченной коррозией. Тогда, зная приблизительно толщину продуктов коррозии, из описания внешнего вида образца можно получить представление и об общем количестве продуктов коррозии на образце.

Характер распределения коррозии (отдельные точки, питтинги, пятна) очень важен, в особенности для начальной стадии коррозии незащищенных образцов. Если изучаются окрашенные образцы или образцы, покрытые различными металлическими и неметаллическими слоями, часто во все время испытания сохраняется местный характер коррозии, хотя число коррозионных центров может сильно возрасти.

В случаях испытания защищенных образцов регистрация внешнего вида образцов должна предусматривать как фиксацию поведения защитного слоя, так и регистрацию коррозии основного металла в виде местных коррозионных пятен, точек, питтинга и распространения коррозии под защитным слоем. Продукты коррозии основного металла и металлического защитного слоя обычно легко различаются, и поэтому такое разделение по большей части возможно.

Площадь, занятая продуктами коррозии, указывается приближенно, обычно при помощи соответствующего индекса.

% площади, занятой продуктами коррозии	Индекс
0	0
0— 5	1
5— 10	2
10— 20	3
20— 50	4
50—100	5

Среднее значение индекса за данный период испытания получается как среднее арифметическое из начального и конечного значения индекса для начала и конца периода испытания.

Произведение среднего значения индекса на продолжительность периода испытания (в неделях) обозначается через S для данного периода. Значение S для определенного периода, предшествующего данному испытанию, представляет большой интерес. Эта величина может быть выражена в процентах, как показывает следующий пример.

Пусть за период 4 недель начальный индекс равен 4 и конечный 3, так что средний индекс получается 3.5. Тогда S за этот период будет равно $4 \times 3.5 = 14$. Если за предыдущие 20 недель сумма величин S дает 76, общее значение S за 24 недели будет равно $76 + 14 = 90$. Максимальное возможное значение S равно $5 \times 24 = 120$. Тогда процентное значение S будет $\frac{90}{120} \cdot 100 = 75\%$.

Кроме изменения внешнего вида, при полевых испытаниях в атмосфере может быть использован и ряд количественных показателей. Так же как и при лабораторных испытаниях, наиболее часто определяется изменение веса образца.

Следует сразу же отказаться от определения увеличения в весе, за исключением случаев испытания в установках закрытого типа, где продукты коррозии, если только они образуют тонкий пристающий слой, не могут смываться дождем. В подавляющем большинстве случаев определяют уменьшение образца в весе. Здесь в основном проводятся те же операции, что и при лабораторных испытаниях (гл. VIII). Следует добавить, что для очистки от продуктов коррозии оцинкованных образцов рекомендуется обработка их 10% раствором персульфата аммония. Взвешивание крупных образцов (порядка 20×30 см) производится с точностью до 0.01 г, хотя окончательные результаты округляются до 0.1 г. Важно, чтобы образцы взвешивались всегда в одинаковом состоянии в отношении влажности поверхности и температуры. Для этого образцы как исходные, так и после удаления продуктов коррозии промываются с помощью ваты, смоченной алкоголем, и помещаются в эксикатор на 12 час.; за 1 час до взвешивания образцы вынимаются из эксикатора, чтобы они пришли в равновесие с атмосферой лаборатории. Дверцы весов также открываются за 30 мин. до взвешивания. Потеря в весе всегда должна выражаться в граммах на единицу поверхности за единицу времени (гл. VII, § 1). Желательно указывать „индекс неоднородности“ в соответствии с отметками о внешнем виде образцов после удаления продуктов коррозии.

Определение изменения механических свойств мало чем отличается от уже описанного в гл. VIII, где разбирались лабораторные испытания. Следует еще раз подчеркнуть, что удлинение является большей частью более чувствительным показателем, чем изменение предела прочности. При изготовлении образцов из прокорродировавшего материала (листы) следует заботиться, чтобы операции механической обработки по возможности меньше сказались на материале. Вырезка образцов при помощи ножниц должна быть безусловно запрещена. Образцы должны изготавливаться на станке с помощью фрезеровки по шаблонам. В случае очень тонких листов и проволоки в качестве критерия коррозии с успехом может быть использовано изменение электрического сопротивления образца (гл. VII и VIII). В заключение следует упомянуть, что система вырезки образцов из листа, система нумерации, план испытания по времени должны быть тщательно разработаны и указаны в начале журнала испытаний.

§ 2. Испытания в море

Методика испытаний в море, реке или другом каком-либо водоеме разработана значительно слабее, чем методика коррозионных испытаний в атмосфере.

Коррозия в воде сильно зависит от условий, т. е. от состава, темпера-

туры и т. д. Поэтому условия испытания должны быть тщательно отмечены в протоколе. Сюда в первую очередь относятся:

- а) количественный состав воды в данном водоеме,
- б) средняя годовая температура,
- в) средняя месячная температура за все время испытания,
- г) начало и конец испытания,
- д) глубина погружения.

Желательно также иметь обычные метеорологические данные для места испытания.

Если испытания производятся с неполным или переменным погружением, то необходимо иметь представление о количестве твердой соли в воздухе (в виде соляной пыли) и возможно более подробное описание расположения образцов. Концентрация солей в морской воде довольно сильно колеблется для различных водоемов, как видно из табл. 37.

Таблица 37

Концентрация солей в воде некоторых водоемов

Наименование водоема	Общее содержание солей, %
Атлантический океан	3,5—3,8
Тихий океан	3,4—3,7
Средиземное море	3,7—3,9
Красное море	до 4,1
Черное море (северная часть)	1,7
(южная часть)	1,85
Азовское море	0,9—1,2
Балтийское море (Финский залив)	0,2—0,45
Белое море (в горле)	3,8
(в средней части)	2,5
(в южной части)	1,9
Каспийское море	1,0—1,5
Залив Карабогаз	16,4
Аргальское море	1,0—1,1
Обычная речная вода	0,01—0,03

Химический состав морской воды приведен в табл. 38.

Таблица 38

Состав морской воды

Соль	На 1 кг воды* г	% от всего количества соли
NaCl	27,2	77,8
MgCl ₂	3,8	10,9
MgSO ₄	1,7	4,7
CaSO ₄	1,2	3,6
K ₂ SO ₄	0,9	2,5
CaCO ₃	0,1	0,3
MgBr ₂	0,1	0,2
	35	100

* Содержащей 3,5% солей.

Таким образом, если хотят всесторонне изучить поведение материала или способа защиты в естественных морских условиях, следует проводить испытания в разных точках, лучше всего на хорошо организованных морских коррозионных станциях. Нужно отметить, что коррозионная активность морской воды зависит, вероятно, от многих не учитываемых факторов, в том числе от наличия в составе воды примесей иода, брома, сероводорода, не определяемых при обычном химическом анализе. Так, например, практические данные указывают на высокую коррозионную активность воды Белого моря, Северного Ледовитого океана, хотя этого и нельзя ожидать, если учитывать обычный состав и соленость этих водоемов. Кроме того, и низкая средняя годовая температура должна была бы облегчать условия коррозии в этих областях. Вероятно, мы еще не в состоянии учесть все факторы коррозии и поэтому не можем пока установить причины высокой коррозионной активности наших северных водоемов.

Продолжительность испытания в море обычно выбирается короче, чем в случае испытаний в атмосфере. Если испытываются незащищенные образцы, то начало коррозии для большинства металлов можно заметить уже через несколько часов.

В наших опытах с коррозией листовых алюминиевых сплавов в Черном море (Севастополь) мы выбрали следующий порядок извлечения образцов для осмотра: 6 час., 1, 2, 3, 5, 10 дней, 1, 3, 6 мес.

Если испытываются тем или иным способом защищенные образцы, то сроки испытания могут быть несколько удлинены; однако частые наблюдения вначале необходимы и в этом случае, особенно если мы хотим отметить начало коррозионного разрушения.

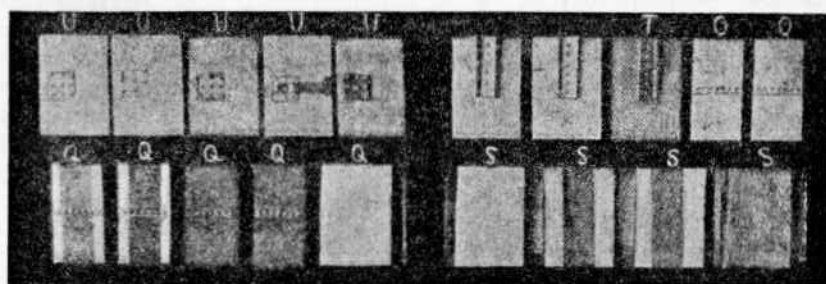
При испытании в замерзающих водоемах максимальный срок испытания определяется навигационным периодом. Оставлять образцы на зиму опасно, так как при ледоходе образцы могут быть испорчены или даже совсем потеряны.

Образцы для испытания в море изготавливаются обычно из листового материала. Образцы применяются довольно различных размеров, но по большей части используют крупные образцы порядка 20×30 см и больше. При морских коррозионных испытаниях эффект краев сказывается особенно сильно. Поэтому здесь еще больше оснований для выбора больших образцов, с тем чтобы в максимальной степени уменьшить влияние краев образца. Так же как и в случае испытаний в атмосфере, если предполагаются механические испытания, следует вырезать образцы из прокорродировавших листов, а не пускать в испытание готовые образцы. Часто образцы для испытаний в море изготавливаются не в виде простых пластин, вырезанных из листов, а в форме склепанных листов, пластин с приклепанными уголками и т. п. Такие образцы следует рекомендовать наряду с простыми пластинами. Последние служат для получения количественных данных (потери в весе и изменение механических свойств), тогда как сложные образцы дают более правильное представление о коррозионном поведении элементов конструкций, хотя по понятным причинам и не могут быть использованы для количественных показаний. Особенно важно изучение в естественных условиях зазоров и слабых мест, создаваемых при клепке (заклепка или участок листа, прилегающий к заклепке). Образцы должны готовиться к экспериментам так же тщательно, как и для лабораторных испытаний. Это относится не только к описанию происхождения образцов, но и к системе нумерации и тщательной очистке от жира и других загрязнений.

Основная аппаратура для испытаний состоит из рам для крепления образцов и устройства для крепления рам на определенной глубине под уровнем моря.

Как правило, рамы изготовляют из прочного дерева. Они должны быть достаточно солидными, чтобы противостоять сильному движению воды во время

шторма. Вместе с тем они должны быть удобны при извлечении их из воды для осмотра образца. Одна из конструкций рам изображена на фиг. 367. В других конструкциях образцы удерживаются неподвижно при помощи штифтов из пластмассы или твердого дерева (например, дуба). Разборка рамы и извлечение образцов осуществляются при снятии главных болтов. Рама с образцами обычно весит достаточно много и погружается в море без какого-либо дополнительного груза. Глубина погружения рам с образцами не должна быть очень малой. Слишком глубокое погружение также неудобно, так



Фиг. 367. Рама для укрепления образцов при испытаниях в море (образцы зажимаются между планками с резиновыми прокладками)

как сильно усложняет устройство креплений для рам и едва ли целесообразно. Таким образом подводный стенд для крепления рам с образцами должен быть расположен недалеко от берега.

Обычно останавливаются на глубине 2—3 м от поверхности при расстоянии 1—3 м от дна и, следовательно, подводный стенд располагается на глубине около 3—6 м. Однако нередко станции, где глубина погружения значительно больше. На фиг. 368 изображена одна из конструкций стенда. Солидные деревянные сваи поддерживают мостки, на которых расположены крюки и блоки для крепления тросов, которыми удерживаются рамки с образцами. Рамка висит на одной паре тросов, другая пара служит для подъема рамки и вместе с тем повышает надежность крепления рамки, особенно во время сильного шторма. К мосткам ведут мостки с берега, или, если расстояние слишком велико, на мостки попадают с лодки.

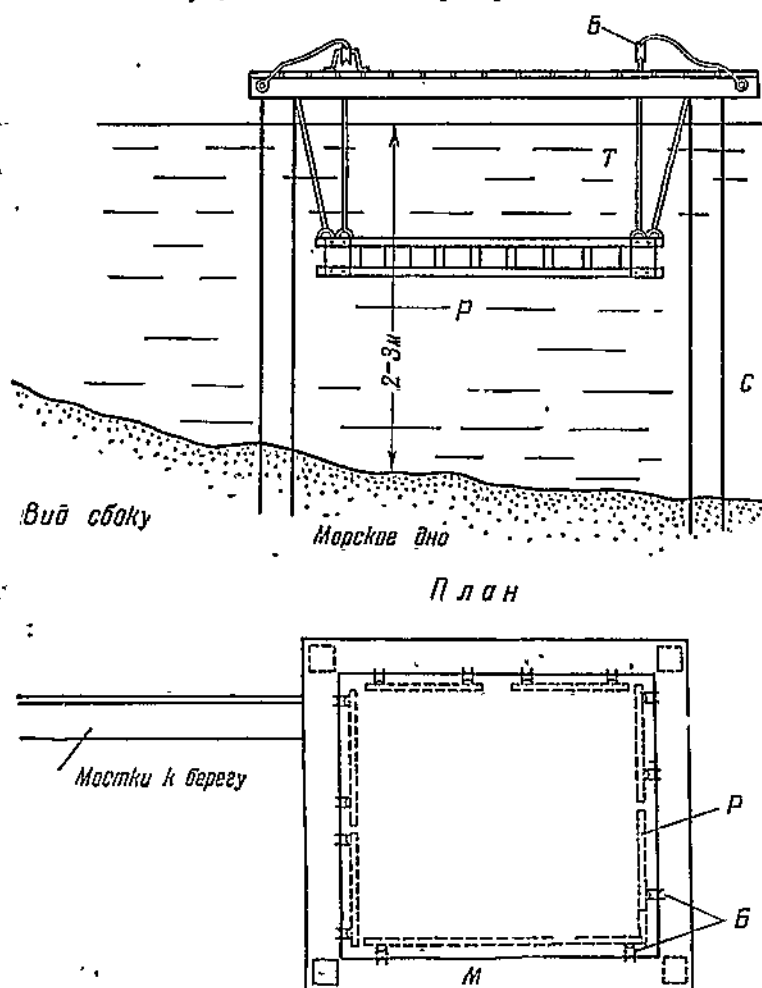
Осмотр образцов производится или с лодки при подъеме рамы до уровня мостков, или на мостках, если рама не слишком тяжела и ее можно вытащить на мостки. В ряде мест, чтобы не производить затрат на постановку свай, пробовали крепить рамки к тросу, растянутому при помощи четырех буев. Однако такая конструкция не оправдала себя.

Испытание в море при переменном погружении осуществляется при такой установке образцов, что они погружаются в море только временами, во время прилива или прибоя. В этом случае образцы тоже помещают в рамках, а последние прочно укрепляют на солидном деревянном стенде, расположенном у самой воды. Наконец, возможно испытание полупогруженных образцов. Конечно, временами, во время прибоя или прилива, полупогруженные образцы будут полностью погружаться в воду и, таким образом, испытание носит довольно сложный характер: полупогружение и переменное полное погружение. Осуществляется это испытание так же, как и в предыдущем случае. Образцы помещают в рамках, а последние прочно укрепляют в подходящем месте. Некоторое затруднение может представить сооружение стенда, так как последний должен быть настолько прочен, чтобы выдерживать самые сильные бури.

Вообще морская коррозионная станция должна располагаться в защищенной бухте. Устройство коррозионной станции в порту едва ли целесообразно

так как загрязнение воды нефтью и отбросами порта, а также всякого рода случайности, связанные со сложной жизнью порта, могут затруднить проведение длительных опытов в постоянных условиях.

Выбор показателей коррозии, обработка образцов и результатов испытаний не отличаются существенно от лабораторных испытаний в жидкостях.



Фиг. 368. Схематическое устройство подводного стенда морской коррозионной станции
Б — блок, Т — тросы, Р — рама с образцами, С — связь, М — мостик

Чаще всего критерием коррозии в случае коррозионных испытаний в море выбирается:

- 1) изменение внешнего вида,
- 2) изменение механических свойств.

§ 3. Испытания в почве [13, 14, 15]

Полевые испытания почвенной или подземной коррозии преследуют обычно одну из следующих целей:

- 1) определение коррозионной активности ряда почв по отношению к определенному металлу или однородной группе материалов (например, к обычной стали, чугуны);

2) определение коррозионного поведения ряда разнообразных материалов и методов защиты в определенной почве или однородной группе почв.

При изучении почвенной коррозии чаще всего приходится иметь дело со сталью и чугуном, при этом с углородистыми или малолегированными сортами, так как для трубопроводов и подземных сооружений применение высоколегированных сталей и цветных металлов за редкими исключениями не имеет места по экономическим причинам.

Наиболее важной практической задачей является определение срока службы подземных железных трубопроводов.

Условия коррозии в почве разнятся весьма сильно. Поэтому скорость коррозии для обычных сортов стали и чугуна зависит главным образом от характера и условий среды, а не от состава металла. В силу этих же причин скорость коррозии железа может быть предсказана только на основании достаточного изучения свойств почвы.

Практически во всех почвах в нижнем подпочвенном слое присутствует влага. Даже в пустынных областях почва никогда не бывает совершенно сухой, за исключением внешней зоны толщиной в несколько десятков сантиметров. Приток кислорода ограничен в тяжелых, плохо осушаемых глинах. Однако зернистые, хорошо осушаемые почвы обычно легко проницаемы для кислорода даже в нижних слоях подпочвы. Концентрация водородных ионов колеблется для различных почв в довольно широких пределах от $\text{pH} = 3$ для болотистых почв до 9.5 для некоторых щелочных почв.

Вместе с низким значением pH часто встречается и высокая общая кислотность, достигающая в органических почвах и тяжелых глинах 50 мг-эквивалентов замещенного водорода на 100 г почвы.

Концентрация солей в почвах также весьма различна: от малой доли 1% (меньше даже, чем для водопроводной воды) до 3—4%, что соответствует концентрации солей в морской воде. Таким образом в почве есть все условия, необходимые для развития коррозионного процесса в той или иной степени.

На поверхности железа в почве скоро образуется некоторое число анодных участков, соответствующих, вероятно, нарушениям сплошности в оксидной пленке на металле. Анодные участки стремятся расти и распространяться на поверхности металла. Одновременно идут катодные процессы на остальной части поверхности. Гиболее важным и распространенным катодным процессом является восстановление кислорода; таким образом процессы подземной коррозии идут преимущественно с кислородной деполяризацией. Однако в плохо аэрируемых кислых почвах катодный процесс может осуществляться и за счет разряда водорода и выделения последнего в виде пузырьков газа с катодной поверхности.

Иногда приходится встречаться с особыми типами деполяризации. Так, например, в малопроницаемых почвах Голландии катодные участки металла получают кислород, необходимый для деполяризации, за счет жизнедеятельности бактерий, восстанавливающих сульфаты с освобождением кислорода.

Уже через короткий промежуток времени первичное распределение коррозии может быть усложнено вторичным распределением, определяемым преимущественно дифференциальной аэрацией и расположением продуктов коррозии. Чем лучше аэрация почвы, тем больше будет при прочих равных условиях аэрируемая катодная площадь и соответственно меньше анодная площадь.

Поэтому коррозия в хорошо аэрируемых почвах стремится принять форму сильно локализованных разрушений (питтингов), тогда как в слабо аэрируемых почвах распределение коррозионного разрушения более равномерно.

При детальном рассмотрении коррозионного процесса необходимо принять во внимание отдельные реакции в зоне анодных и катодных участков.

Ионы закисного железа, переходящие в раствор от анодных участков, связываются с ионами OH^- , Cl^- , SO_4^{--} , HCO_3^- и CO_3^{--} . Образующиеся

соли, если они растворимы, диффундируют от металла в почву. Соединяясь с растворенным кислородом и OH^- -ионами, закисные ионы железа переходят в окисные, малорастворимые соединения и выпадают в виде осадков; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ часто соединяется с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием магнитной окиси. Таким путем возникают бугорки ржавчины около анодных участков. Отрицательно заряженные ионы, частично освобожденные при окислении и осаждении железных ионов, получают возможность диффундировать обратно к корродирующей поверхности, где они снова связывают переходящие от анодных участков в раствор ионы закисного железа, т. е. процесс может повторяться.

Зона осаждения железных ионов в виде гидрата окиси железа зависит от скорости, с которой ионы закисного железа возникают на аноде, скорости диффузии кислорода через почву и концентрации солей и ионов водорода в почве. Если доступ кислорода ничем не затруднен и концентрация ионов гидроксила достаточно высока, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ осаждается у самих анодных участков, т. е. в порах и трещинах окисной пленки. Этот случай соответствует быстрому самоторможению процесса коррозии.

В почвах с меньшим содержанием солей $\text{Fe}(\text{OH})_2$ часто осаждается в виде плотного, хорошо пристающего к металлу осадка прямо на анодных участках. При более высокой концентрации солей и при меньшем доступе кислорода соли закиси железа могут диффундировать на более значительное расстояние от поверхности металла и образовывать относительно большие бугорки ржавчины.

Питтинг под бугорком будет углубляться до тех пор, пока мембрана, образующаяся при осаждении $\text{Fe}(\text{OH})_2$, не станет столь плотной, что не будет пропускать ни кислорода, ни солей закиси железа. Наконец, в условиях недостатка кислорода, наличия высокой концентрации солей или высокой кислотности соли закиси железа оказываются хорошо растворимыми и диффундируют на большое расстояние от металла. В этом случае скорость коррозии не ограничивается реакцией на аноде, а будет зависеть только от скорости деполяризации катодной площади. Если при этом возможна водородная деполяризация, т. е. выделение водорода на катодной поверхности в виде пузырьков газа, то скорость коррозии может стать очень высокой. В случае кислородной деполяризации скорость последней будет определяться скоростью притока кислорода воздуха к катодной площади, а это, в свою очередь, определяется проницаемостью почвы. Однако продукты коррозии, отлагающиеся в виде пленок или слоев на катодных участках, будут затруднять приток кислорода к катоду и, таким образом, затруднять процесс деполяризации. Эти пленки могут состоять из гидрооксидов и оксидов железа или из малорастворимых карбонатов кальция и магния, которые могут концентрироваться у катодной площади под влиянием коррозионного тока.

Образованию этих защитных слоев способствует аэрация почвы. Затрудняется возникновение защитных пленок на катоде при повышенной кислотности и при высокой концентрации хлоридов и сульфатов, так как в этих условиях карбонаты магния и кальция оказываются легко растворимыми. Понятно, что эти пленки не могут образоваться в почвах, где отсутствуют ионы магния и кальция.

Из рассмотрения анодных и катодных реакций можно сделать заключение, что присутствие кислорода в избытке против количества, необходимого для проведения процессов деполяризации, будет вообще способствовать уменьшению скорости коррозии железа за счет самоторможения процесса вследствие появления нерастворимых защитных пленок. Выше было указано, что избыток кислорода вызывает сосредоточение коррозии на немногих участках — питтингах. Однако всюду еще не следует, что возникающие питтинги обязательно перфорируют всю толщу металла. Часто при наличии хорошей аэрации скорость роста питтинга, довольно значительная сначала, быстро падает. В от-

существовании высокой концентрации коррозионно активных солей или других веществ, способствующих быстрой коррозии, накопление ржавчины в непосредственном контакте с металлом может предохранить металл от быстрой коррозии в дальнейшем. Уже из этого краткого и весьма схематического очерка теории подземной коррозии следует, что подземная коррозия принадлежит к числу наиболее сложных видов. Большое число действующих факторов и их взаимная зависимость не позволяют охарактеризовать коррозионную активность почв на основании каких-либо простых показателей. Следует особо подчеркнуть, что образец почвы, взятый в лаборатории, имеет мало общего с той реальной почвой, которая окружает металл, находящийся под землей. Здесь и влажность почвы и проницаемость для кислорода не те, что в естественных условиях. Вот почему лабораторные испытания коррозии в почвах не имеют большого смысла. В настоящее время, повидимому, только электрохимический метод Ивинга и Денисона получил практическое применение, хотя и в этом случае следует подходить к результатам с большой осторожностью. Это, однако, не значит, что следует отказаться от лабораторного определения физико-химических величин, косвенно характеризующих коррозионную активность почвы; наоборот, именно эти данные, поставленные в связь с результатами полевых испытаний, позволили до некоторой степени разобраться в довольно темной области почвенной коррозии.

Из вышеприведенного обзора следует, что наиболее важны и несомненно связаны с коррозионной активностью почвы следующие данные:

- 1) структура почвы и способность ее пропускать воду и воздух;
- 2) влажность почвы;
- 3) pH и общая кислотность;
- 4) окислительно-восстановительный потенциал (rH);
- 5) состав и концентрация присутствующих в почве солей; при этом важны не только анионы (Cl^- , SO_4^{--} , NO_3^- и др.), но и катионы, так как с наличием последних часто связана возможность возникновения защитных пленок;
- 6) электропроводность почвы.

Перечисленные выше элементы характеристики почвы не являются постоянными. Они в известной степени зависят и от времени года и от температуры, количества выпадающих осадков и т. д. Кроме того, следует учесть взаимозависимость этих величин; например, электропроводность почвы зависит и от влажности, и от состава и концентрации солей в почве, и от структуры почвы.

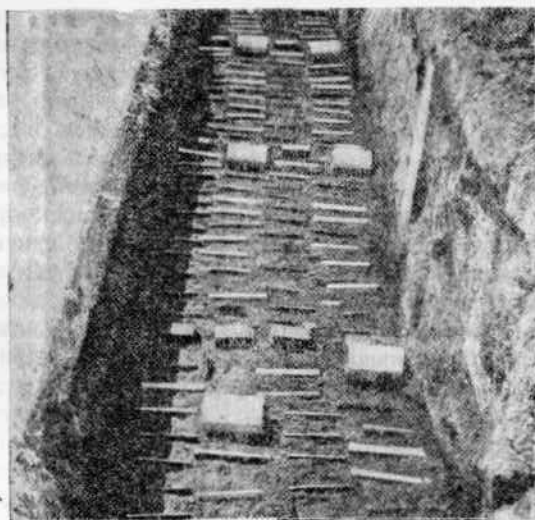
В настоящей книге мы не будем касаться физико-химических методов исследования почв, так как изложение их можно найти в соответствующих руководствах по почвоведению. Укажем здесь лишь на определение электропроводности почвы, поскольку эта величина обычно не интересует почвоведов и агрохимиков.

Перейдем теперь к рассмотрению полевых испытаний.

Следует отметить, что, несмотря на большую важность и несомненную полезность полевых испытаний, все же отличие результатов полевых испытаний от поведения материала в эксплуатации иногда может быть довольно значительно. Это объясняется прежде всего тем, что в данном случае „масштабный фактор“ проявляется в случае почвенной коррозии более, чем при каких-либо других видах коррозии. Действительно, на сравнительно коротких отрезках труб (образцах), конечно, не могут иметь место сильные токи дифференциальной аэрации, возникающие на длинных трубопроводах за счет перехода из одного типа почвы в другой, за счет крупных „воздушных мешков“ и т. д. Большую роль в ускорении коррозии могут играть также и механические напряжения в длинных трубопроводах и подземных сооружениях. Этот фактор, конечно, также не проявляется при испытании небольших образцов.

Наиболее обстоятельно методика полевых коррозионных испытаний в почве разработана Американским бюро стандартов. Для этой цели было организо-

вано в разных местах США 47 опытных участков; по установленному плану закладывались большие партии образцов и через определенные промежутки времени изымались для исследования. Кроме того, была получена детальная характеристика всех изучаемых типичных почв. Метеорологические данные дополняли картину условий испытания образцов в почвах. Общая продолжительность исследования была определена в 12 лет. Образцы включали отрезки труб, прутки и листы. Было заложено много тысяч железных и чугуновых образцов определенного состава и различным образом защищенных, а также



Фиг. 369. Траншея опытного участка Американского бюро стандартов

некоторое количество образцов из цветных металлов. Трубчатые образцы из железных материалов были длиной 150 мм, диаметром 37, 75 и 150 мм. Трубчатые образцы помещались горизонтально в траншею (фиг. 369). Из каждой серии образцов часть их (не менее 2) одного и того же состава извлекалась каждые 2 года для исследования. Каждая серия включала ряд обычно применяемых железных материалов. Таким образом, обычно извлекали сразу 20 образцов типичных железных материалов. Перед испытанием образцы тщательно очищали и взвешивали. После извлечения из земли образцы оттирали для обработки в Бюро стандартов, где их очищали таким образом, чтобы не повредить самый материал. Затем производили взвешивание и определение потери в весе, а также измерение глубины пяти наиболее глубоких на каждом образце питтингов при помощи индикатора. Так как с каждого опытного участка было получено большое количество образцов, оказалось возможным применить статистические методы обработки экспериментальных данных.

Опыт Бюро стандартов показывает, что при проведении почвенных коррозионных испытаний следует придерживаться следующих положений:

1. Испытания должны производиться с большим числом образцов, чтобы получить надежные средние данные и чтобы можно было вычислить стандартное отклонение и стандартную ошибку. Данные Бюро стандартов показывают, что если выполнена однородность условий испытания в данном месте, то 12 образцов дают средние данные со стандартным отклонением, не превышающим 10%.

2. Так как результаты коррозионных испытаний, полученные в одном месте, не могут быть приложимы к другому району, испытания должны проводиться

для каждого практически важного класса почв. Большое внимание следует уделить выбору опытного участка, так как последний должен быть типичным для данного класса почвы.

3. Многие почвы состоят из различных горизонтов, отличающихся по физико-химическим свойствам. Поэтому образцы нужно закапывать на практически важном уровне.

4. Образцы в траншее должны располагаться таким образом, чтобы они не оказывали влияния друг на друга. По правилам Бюро стандартов расстояние между образцами должно быть не меньше суммы двух диаметров образца.

5. Трубчатые и цилиндрические образцы должны располагаться горизонтально, так как это положение соответствует практическим условиям подземной коррозии трубопроводов.

6. Листовые образцы располагают вертикально, чтобы каждая сторона аэрировалась в одинаковой степени.

7. Трубчатые образцы должны быть тщательно закрыты с каждой стороны, чтобы предотвратить коррозию внутренней части трубы.

8. Образцы в траншее должны быть расположены на одном уровне, толщина слоя почвы над всеми образцами должна быть одинакова.

9. Следует предусмотреть образцы с различной поверхностью или достаточное число образцов одного размера, чтобы можно было определить зависимость глубина питтинга — поверхность образца для данных условий. Можно показать, что малое изменение константы уравнения для зависимости глубина питтинга — поверхность образца вызывает сильное изменение вычисляемой глубины питтинга, если величина поверхности, для которой производится расчет, сильно отличается от поверхности образца.

10. Должно быть предусмотрено извлечение образцов через определенные промежутки времени с целью определить зависимость соотношения между коррозией и временем. В этом случае нет нужды доводить испытание до полного разрушения образцов (сквозной питтинг), что часто очень затруднительно и дает неточные результаты.

11. Рекомендуется тщательно защитить часть образца. Тогда удобно измерять глубину питтинга от непрокорродированного участка.

12. Следует измерять глубину не только самого глубокого питтинга, но и глубину некоторого числа более мелких, чтобы определить распределение глубины питтингов на образце.

13. Полученные данные должны сводиться к значениям общей коррозии (потери в весе) и глубины наиболее глубокого питтинга на единицу поверхности за данный период времени. Эти данные должны сопровождаться значениями некоторых констант для уравнений глубина питтинга — поверхность образца и глубина питтинга — время (см. ниже).

14. Определение потери прочности образцов после определенного срока коррозии полезно в случае чугунных и латунных образцов, так как продукты почвенной коррозии трудно удаляются с этих материалов без повреждения материала.

Экспериментальные данные Бюро стандартов показывают, что результаты, полученные при испытании в почве на малых образцах, могут быть приложены и к большим трубопроводам, хотя и с некоторыми исключениями, которые объясняются, вероятно, наличием ряда усложняющих обстоятельств на больших линиях (напряжения, токи дифференциальной аэрации). Результаты испытаний Бюро стандартов США позволяют сделать также следующие выводы:

1) разные почвы сильно отличаются по своей коррозионной активности (фиг. 370);

2) скорость коррозии изменяется со временем, причем изменение это индивидуально для разных типов почв (фиг. 371);

3) глубина наиболее глубокого питтинга на прокорродировавшей поверхности есть функция поверхности образца (фиг. 372);

4) относительная коррозионная стойкость различных металлов различается в разных почвах (фиг. 373);

5) нет постоянного соотношения между скоростью коррозии, определенной по потере в весе и вычисленной на основании измерения глубины питтинга;

6) при кажущейся однородности условий коррозии в почве скорость коррозии для отдельных образцов может отличаться довольно значительно.

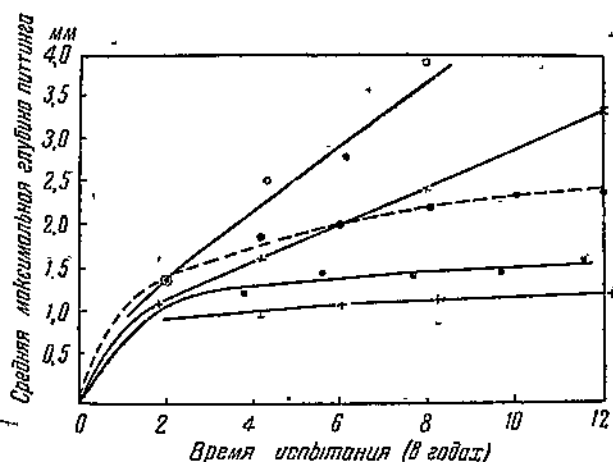
Детальное изучение результатов испытаний, полученных Бюро стандартов на большом числе образцов, было произведено с помощью статистических методов.

Согласно исследованиям Бюро стандартов соотношение между поверхностью образца и глубиной питтинга может быть приблизительно определено следующим уравнением:

$$P = bA^a, \quad (140)$$

где A — площадь образца в м^2 , P — глубина наиболее глубокого питтинга на площади A — в мм., a — константа, зависящая от условий испытания, b — константа, представляющая глубину наиболее глубокого питтинга на площади, равной единице.

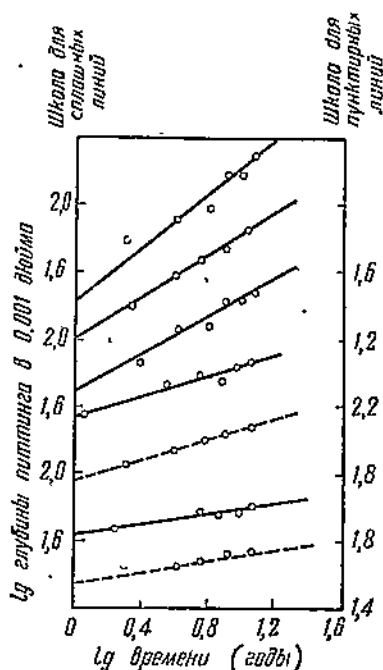
Для разных почв величина константы a колеблется в пределах 0.15—0.36. Оказалось, что нельзя установить какого-либо общего правила изменения



Фиг. 371. Кривые глубина питтинга — время для разных почв

константы a со временем. Для длинных трубопроводов, проходящих через почвы различного состава, следует считать a равным 0.36. Соотношение глубина питтинга — время (при постоянной выбранной поверхности образца) может быть представлено следующим уравнением:

$$P = kT^a, \quad (141)$$

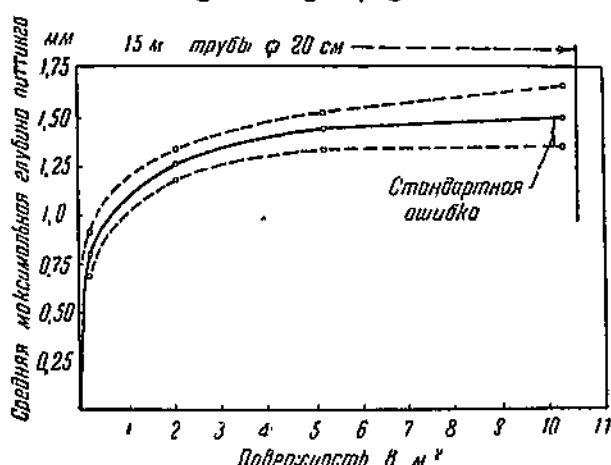


Фиг. 370. Глубина питтинга — время в логарифмических координатах для типичных почв

где P — глубина наиболее глубокого питтинга за время T ,
 k и n — константы.

Логарифмируя это уравнение, получим:

$$\lg P = n \lg T + \lg k. \quad (142)$$



Фиг. 372. Кривая глубина питтинга — поверхность образца

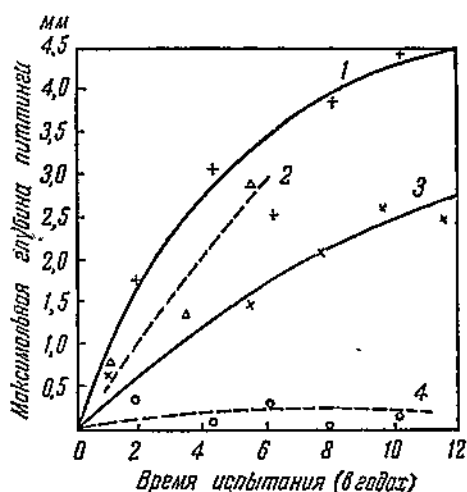
Если это уравнение изобразить в логарифмических координатах, то получится прямая, причем n — наклон прямой и k — отрезок пересечения прямой с осью $\lg P$ (фиг. 370).

Были вычислены значения n и k для времени $T = 5.3$ года для каждого опытного участка. В этом случае уравнение, связывающее время и глубину питтинга, принимает вид

$$P = k_{5.3} \left(\frac{T}{5.3} \right)^n. \quad (143)$$

Сравнение значений константы n и характера почвы показало, что основным фактором, определяющим величину n , является аэрация почвы. Чем выше проницаемость почвы для воздуха, тем меньше n . Однако следует отметить, что период испытания гораздо сильнее влияет на глубину наиболее глубокого питтинга в плохо аэрируемых почвах, чем в хорошо аэрируемых.

В плохо аэрируемых почвах начальные значения глубины питтинга даже ниже, чем в хорошо аэрируемых, но глубина питтинга быстро растет со временем. В хорошо аэрируемых почвах, наоборот, неглубокий питтинг образуется довольно быстро, но рост вглубь происходит очень медленно. Для образцов в хорошо аэрируемой почве коррозионные поражения остаются все время локализованными, тогда как для образцов в плохо аэрируемой почве заметно довольно быстрое распространение коррозии по всей поверхности образца. Об этом же говорят и значения средней величины проницаемости.



Фиг. 373. Кривая глубина питтинга — время для железа и свинца

1 — железо и сталь в илстом суглинке, 2 — спилец в суглинке АИIs, 3 — железо и сталь в суглинке АИIs, 4 — свинец в илстом суглинке

Отметим еще, что для типичных американских почв значение R при одном и том же времени испытания и одной и той же площади изменяется в зависимости от типа почвы от 1 до 10 мм. Таким образом коррозионная активность американских почв различается для крайних случаев примерно в 10 раз.

§ 4. Испытания в заводской аппаратуре

В химической промышленности часто пытаются произвести практическое опробование коррозионной стойкости того или иного материала и определить его пригодность путем помещения небольших образцов в заводскую аппаратуру и последующего изучения этих образцов. Нетрудно видеть, однако, что этот метод часто может привести к серьезным ошибкам. Первый существенный источник ошибок лежит в способах крепления образца. Если образец крепится к стенкам аппаратуры при помощи болтов, заклепок, зажимов и т. п., то возникает пара образец—материал аппарата. Таким образом результаты испытания относятся к работе этой пары, а не к поведению образца самого по себе. Результаты в зависимости от распределения потенциалов на возникающей паре могут быть и сильно преувеличенными, если образец играет роль анода, и преуменьшенными, если образец станет катодом. Крепить образец в действующем аппарате без металлического контакта между образцом и стенками аппарата (хотя бы касания образца и аппарата), конечно, затруднительно. Второй источник ошибок лежит в том, что продукты коррозии материалов самого аппарата могут в значительной степени влиять на коррозионную стойкость образца. Так, например, при испытании специально разработанной нержавеющей стали в виде небольшого образца в освинцованном аппарате для производства карбамида (мочевины) получились отрицательные результаты. Между тем аппарат, целиком изготовленный из этой стали, обнаружил вполне удовлетворительную химическую стойкость. Так как при испытании образца были приняты меры для предотвращения непосредственного контакта образца нержавеющей стали со стенками аппарата, то неудовлетворительные результаты эксперимента следует отнести за счет действия на образец продуктов коррозии свинца, переходящих в карбамидный расплав.

Только если испытываются образцы металла того же типа, что и материал аппарата, можно надеяться, что продукты коррозии не повлияют на коррозию образцов. Конечно, в аппарате, изготовленном из неметаллических материалов, и первый и второй источники ошибок исчезают, и образцы могут дать правильное представление о стойкости материала. Однако на практике случаи такого рода чрезвычайно редки. При газовой коррозии можно в меньшей степени опасаться влияния контактов и действия продуктов коррозии материала аппаратуры.

Наконец, весьма существенно и то, что условия работы материала в химической аппаратуре по большей части весьма сложны. Здесь важны и градиент температуры, и механические напряжения в швах, и скорости потоков жидкостей или газов и т. д. Все эти факторы, конечно, не учитываются при испытании в действующем аппарате небольшого образца простой формы. Казалось бы, менее сложные условия газовой коррозии (например, клапанного механизма мотора) должны в большей степени допускать применение образцов в выхлопной системе или на самом клапане. Однако практически это оказалось нецелесообразным, и подбор материалов для клапанного узла производят, переходя прямо от лабораторных опытов к опытным клапанам из новых материалов. Таким образом, следует рекомендовать испытание образцов в аппаратуре только в тех случаях, когда возможные источники ошибочных результатов исключены. Большею же частью приходится на основании лабораторных исследований переходить к постройке опытных полув заводских установок и проверке на них коррозионной стойкости выбранных материалов.

§ 5. Испытания в натуру

Испытания в натуру, т. е. испытания коррозионной стойкости целой конструкции, например заводского аппарата, парового котла, подземной линии трубопровода и т. д. могут иметь две различные цели:

1) обследование уже работавшей конструкции с тем, чтобы определить возможность дальнейшей безопасной эксплуатации или необходимость ремонта;

2) окончательная эксплуатационная проверка правильности выбора новых материалов или новых методов защиты для данной конструкции.

В последнем случае испытания могут проводиться и на полужаводских установках, но повторяющих во всех существенных чертах реальные конструкции.

Так же как и для испытаний в заводской аппаратуре, до настоящего времени не выработаны общие практические приемы для проведения подобного рода работ. Правда, испытания в натуру имеют весьма индивидуальный характер. Натурные испытания коррозионной стойкости аппаратов химического производства, конечно, весьма сильно будут отличаться от испытаний коррозионной стойкости самолета или линии передачи.

Испытания в натуру принадлежат к длительным и дорогостоящим испытаниям. Поэтому подготовлены и проведены эти испытания должны быть самым тщательным образом. Плохо разработанный план испытания или небрежность в проведении всех необходимых наблюдений и расчетов легко могут привести к тому, что и большие средства и время будут растрочены без какого-либо полезного эффекта и потребуются новое испытание, тщательнее продуманное или же аккуратнее выполненное.

Можно предложить следующие основные правила проведения натурных испытаний:

1. Тщательная фиксация конструкции, материалов и технологии изготовления испытываемого объекта. Протоколы испытания должны начинаться с детального описания аппарата, сооружения или какого-либо другого объекта испытания в натуру. Должны быть приложены схемы и чертежи, достаточные для того, чтобы полностью представить себе конструкцию и работу как всего сооружения в целом, так и отдельных его деталей. Часто бывает необходимо дать детальные чертежи наиболее ответственных и уязвимых со стороны коррозии узлов конструкции. Должна быть приложена детальная спецификация материалов, из которых изготовлен объект испытания, с указанием состояния материалов, т. е. литые, прокат, термическая обработка, характер обработки поверхности (если таковая производилась) и т. п.

В описании и на чертежах должны быть отмечены наиболее механически напряженные части конструкции. Если детали конструкции испытывают переменные напряжения, то это должно быть специально отмечено в описании. Кратко, но достаточно ясно должен быть описан технологический процесс изготовления конструкции. Это в особенности относится к методам соединения частей конструкции: клепке, сварке, спайке. В этом случае иногда следует приложить инструкции, на основании которых производились эти операции. Конечно, более детально должны быть освещены вопросы технологии для узлов конструкции, неблагоприятных в коррозионном отношении. При испытаниях линий электропередачи из алюминиевых сплавов в разных частях США были построены опытные участки, причем изучалось не только коррозионное поведение проводов, но и креплений проводов, стяжек, вводов и т. д.

Следует обратить особое внимание на сочетание различных материалов в конструкции, т. е. на металлические и неметаллические контакты.

2. Тщательная фиксация условий испытания. В протоколах должны быть наиболее полным образом указаны условия и режим испытания.

Если, например, испытывается аппарат химического производства, должны быть день за днем отмечены режим температуры и давления, количество, состав и концентрация прошедших через аппарат реагирующих веществ (коррозионная среда), выход и состав продукта, перерывы в действии аппарата и т. д.

В случае испытания коррозионной стойкости самолета должно быть указано место (или места) эксплуатации самолета, характер и особенности ангара, число вылетов, число полетных часов, атмосферные условия за время испытания, характеристика воды, применяемой для охлаждающей системы и для периодической обмывки самолета, число и характер ремонтов и т. п.

В протоколах должны быть отмечены особые, необычные условия, которые случайно создались во время испытания. Например, вынужденная посадка самолета в болотистой местности и пребывание самолета в этих условиях в течение столько-то часов или дней. Или при испытании заводского аппарата вынужденный простой вследствие аварии в пароподводящей системе и т. д. При испытании коррозионной стойкости авиационных клапанов важно не только зафиксировать режим, при котором шло испытание мотора, но и тип топлива, смазки, все неполадки во время испытания или поломки в других частях машины и т. д.

Иногда испытания планируются с таким расчетом, чтобы создать особо жесткие условия и тем несколько укоротить сроки испытания: например, испытание клапанного механизма на форсированных режимах мотора или испытание самолета в плохих ангарных условиях и при менее тщательном уходе, испытание заводского аппарата при форсированном режиме работы (предельно возможные значения температуры, давления, концентрации действующих реагентов и т. п.). Однако во многих случаях создание подобного рода жестких условий невозможно, например при испытании коррозионной стойкости газгольдеров, резервуаров, мостов и т. д.

Следует отметить, что к созданию жестких условий нужно относиться с известной осторожностью, чтобы не получить ложных результатов. Иногда уже небольшой переход за определенную температурную границу резко понижает коррозионную стойкость материала; тогда по результатам испытания на форсированном режиме можно заключить, что аппарат недостаточно надежен в коррозионном отношении, в то время как на самом деле аппарат может хорошо работать при нормальных, не форсированных условиях эксплуатации. Большую помощь в установлении возможности форсированных натуральных испытаний оказывают результаты лабораторных испытаний, дающие в более чистом виде представление о влиянии того или иного фактора на коррозионную стойкость материала.

3. Правильный выбор показателей коррозии и промежуточных периодов испытания. При натурном испытании по понятным причинам можно воспользоваться лишь ограниченным кругом показателей.

Вообще правильный выбор показателей принадлежит к числу наиболее трудных и наименее разработанных вопросов.

Наиболее часто пользуются следующими показателями:

А. Изменение внешнего вида частей конструкции, наличие твердых продуктов коррозии на стенках аппаратов, поверхностях деталей машин и сооружений.

Б. Число коррозионных поражений на единицу поверхности и глубина питтинга. В этом случае применяется наряду с максимальной глубиной наиболее глубокого питтинга также и средняя глубина некоторого числа питтингов (например, 5 или 10) на единице поверхности.

В. Среднее уменьшение толщины стенки аппарата или сооружения.

Г. Количество продуктов коррозии в коррозионной среде. Например, количество железа в водопроводной воде, проходящей по железному трубопроводу, или количество свинца в химическом продукте, изготовленном в свинцовой аппаратуре.

Д. Определение механических свойств и микроструктуры вырезок из стенок заводских аппаратов, поверхностей самолетов и т. п.

Остановимся несколько более детально на двух наиболее широко применяющихся показателях А и Б.

В условиях натурных испытаний даже эти простые показатели часто могут быть использованы лишь с большим трудом. Это особенно относится к труднодоступным частям конструкции. Невозможность доступа для проведения наблюдений или измерений может определяться или особенностями конструкции, например внутренней часть крыла самолета, или тем, что в эксплуатации нельзя приостановить работу аппарата. Например, освободить газгольдер от газа и произвести осмотр внутренней поверхности его может стоить очень дорого, а при ограниченном числе газгольдеров, обслуживающих то или иное производство, это может оказаться и совсем невозможным.

При проведении натурных испытаний для осуществления наблюдений и замеров по большей части приходится прерывать эксплуатацию изучаемого объекта.

Для ряда объектов, например самолета, мотора, это не представляет особых затруднений. Однако уже осмотр внешней поверхности труб подземного трубопровода связан с трудоемкими работами по устройству траншей.

Состояние внутренней поверхности труб подземной линии может быть изучено только после извлечения труб из земли, и эта работа связана с полной остановкой эксплуатации линии на некоторое время. Надежное определение степени коррозии подводной части козла обычно возможно только после ввода корабля в сухой док, т. е. опять-таки связано с большими затратами и с перерывом в эксплуатации. Относительно проведения самих наблюдений и измерения глубины питтинга уже достаточно было сказано в гл. VII, § 3. Конечно, все поражения как наблюдаемые визуально, так и путем замеров должны быть отмечены на схемах и чертежах, должен быть ясно и кратко указан тип поражения и его распространение на поверхности изучаемого объекта.

Наблюдения и измерения коррозионных разрушений при проведении натурных испытаний на таких объектах, как самолет, линия электропередачи, железнодорожные сооружения, подземные трубопроводы и т. д., часто приходится проводить вдали от коррозионной лаборатории. В этом случае полезно иметь под руками походную лабораторию, включающую необходимый минимум аппаратуры и реактивов. Подобного рода типовая походная лаборатория исчерпывается примерно следующим списком:

- 1) ручной микроскоп с увеличением до 40 или 60 раз;
- 2) лупа с увеличением до 5—10 раз;
- 3) фонарик с аккумулятором и длинным проводом для освещения мест, подлежащих наблюдению;
- 4) небольшой стальной молоток;
- 5) набор напильников от грубого до бархатного;
- 6) набор стальных шпателей для отскребления продуктов коррозии;
- 7) 3—4 долота малых для отбивания плотно приставших продуктов коррозии на трубах и т. д.;
- 8) набор нарезанных листов шлифовальной бумаги от грубой до № 00;
- 9) штангель малый;
- 10) штангель большой;
- 11) индикатор для определения глубины питтинга;
- 12) 2—3 шила;
- 13) перочинный нож;
- 14) 5—7 линцетов;
- 15) фотоаппарат;
- 16) несколько чистых тряпок;
- 17) 5%-ный раствор HNO_3 ;

- 18) 10⁰/₀-ный раствор H₃PO₄;
- 19) 10⁰/₀-ный раствор NaHCO₃;
- 20) спирт;
- 21) ацетон (или так называемая смывка);
- 22) вата;
- 23) лак для закрытия исследованных мест;
- 24) бензин или бензол.

Этот список должен быть изменен в зависимости от характера объектов, с которыми приходится иметь дело.

Несомненно очень большую помощь в натурных испытаниях могут оказать приборы для определения недоступных толщин (гл. VII). К сожалению, приборы этого типа еще очень мало разработаны и не получили широкого распространения.

Если в качестве показателя коррозии решено использовать глубину и распространение питтинга, то при обследовании конструкции необходимо удалить приставшие продукты коррозии при помощи долота, шпателя и подходящих реагентов. Особую осторожность следует проявлять при этом в случае испытания таких конструкций, как самолет. Здесь лучше ограничиться механическими способами удаления продуктов коррозии и протиркой тряпкой, смоченной в смывке, ацетоне или бензине. При некотором навыке после очистки поверхности металла можно с помощью осторожного поскребывания острым ножом определить, подвергся ли алюминиевый сплав интеркристаллитной коррозии. Однако надежное определение интеркристаллитной коррозии возможно лишь с помощью микроисследования поперечного шлифа из пораженного места.

Несмотря на некоторые затраты, механические испытания материала из вырезок листов находят довольно широкое применение в практике. Так, например, не представляет особых трудностей сделать вырезку в обшивке самолета и на это место поставить цельный лист. Затем из вырезки изготавливаются образцы и производят механические испытания. В этом случае, конечно, отсутствует стандарт сравнения, т. е. безусловно тот же, но неизменный металл. Приходится полученные значения механических свойств сравнивать с требованиями по техническим условиям для этой марки материала.

В заводской практике при натурном испытании аппаратов тоже приходится прибегать к опытным вырезкам для исследования материала недоступных стенок. Следует отметить, что помимо механических испытаний должны быть зафиксированы глубина и распространение питтингов, расположение продуктов коррозии и проведено микроскопическое исследование материала с целью проверки на интеркристаллитную коррозию.

Иногда представляется возможность в качестве критерия коррозии использовать содержание продуктов коррозии в коррозионной среде. Это, в первую очередь, относится к аппаратам с ограниченным количеством коррозионной среды, например, в случае охлаждающих систем. Тогда последовательный ряд анализов и определение концентрации металла, из которого приготовлен аппарат (сверх начальной концентрации), могут дать нам представление о ходе коррозионного процесса и определить средний расход металла в г/дм² в единицу времени. Так как в большинстве случаев приходится иметь дело с небольшими концентрациями, наиболее пригодными оказываются современные методы микроскопического анализа. Особенно хорошие результаты может дать надлежащее применение полярографического анализа. Показатель, о котором идет речь, может применяться и при натурных испытаниях заводской аппаратуры (определение металла в продукте), водопроводных сетей, паровых котлов и т. д. Время для осмотров и замеров по необходимости не может быть кратким. Выбор времени во многом зависит, конечно, от характера объекта и целей испытания. Здесь можно привести только несколько примеров.

При натурных испытаниях самолетов часто устанавливалось время 3,

6 мес., 1, 2 года. Последний осмотр бывает наиболее тщательным и, если необходимо, сопровождается взятием вырезки из обшивки.

Результаты промежуточных и окончательного обследований должны быть зафиксированы самым тщательным образом с приложением фотографий наиболее типичных мест.

Окончательные выводы по всему натурному испытанию делаются после обработки всего полученного материала и сопоставления его с эксплуатационными данными аналогичных объектов, условиями испытания и часто лабораторными данными, характеризующими стойкость материалов конструкции в более чистых и простых условиях лабораторных экспериментов.

Л и т е р а т у р а

1. Hudson, The corrosion of iron and steel, London, 1940.
2. Hudson, Proc. Phys. Soc., 40, 107, 1928.
3. Hudson и сопр. Специальные сообщения; пром. исслед. совет, № 1, 1931; № 5, 1934; № 8, 1935; № 13, 1936.
4. Hudson, The third commun. of British Research Ass., for non-ferrous Metals. Trans. Faraday Soc. 25, 178, 1929.
5. Hudson, The fourth communication of Corrosion committee of British Iron & Steel Institute, 1935.
6. Homer, Second Communication of Corrosion committee of British Iron & Steel Institute, 1934.
7. Vernon, First communication of British Research Association for non-ferrous metals, 19, 839, 1923; 23, 113, 1927.
8. Rawdon. Коррозионные испытания в атмосфере, Symposium, 36, Philadelphia, 1937.
9. Сообщения комитета А-5 по коррозии железа и стали, Proc. Am. Soc. Test. Mater., 27, I, 191, 1927; 29, I, 146, 1929; 34, I, 167, 172, 1934; 37, I, 1937.
10. Сообщения подкомитета V, комитета В-6 о полевых коррозионных испытаниях. Proc. Am. Soc. Test. Mater. 32, I, 265, 1932; 34, I, 255, 1934; 35, I, 190, 1935.
11. Сообщения подкомитета VI об атмосферной коррозии цветных металлов. Proc. Am. Soc. Test. Mater., 32, I, 226, 1932.
12. Сообщения комитета В-3 о коррозии цветных металлов и сплавов Proc. Am. Soc. Test. Mater., 24, II, 735, 1924; 24, I, 281, 1924; 27, I, 288, 1927; 33, I, 234, 1933; 34, I, 222, 1934; 34, I, 236, 1934; 35, I, 142, 1935; 35, I, 160, 1935; 35, I, 167, 1935.
13. Logan, Ewing a. Denison, Коррозионные испытания в почве, Symposium, 95, 1937.
14. Logan. Исследование почвенной коррозии, Technologic Paper, N 268, Nat. Bureau of Standards, 1928; J. of Res., Nat. Bureau of Standards 3, 275, 1929; 7, 1, 585, 1931; 12, 119, 1934; 16, 431, 1936; 17, 781, 1936.
15. Denison, Электролитическое измерение коррозионной активности почв, J. of Res., Nat. Bureau of Standards, 17, 363, 1936.

Приложение

Некоторые механические свойства металлов

Таблица 1

1. Предел прочности (временное сопротивление, коэффициент крепости). Условное напряжение, отвечающее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца. В зависимости от рода деформации — предел прочности на растяжение, предел прочности на кручение, предел прочности на изгиб и т. д.

Сечение образца F_0 .

Наибольшая нагрузка $P_{\max}$.

Предел прочности σ_B

$$\sigma_B = \frac{P_{\max}}{F_0}$$

2. Предел текучести (условный). Напряжение, при котором образец получает остаточную (т. е. остающуюся после удаления нагрузки) деформацию (удлинение в случае испытания на растяжение) в 0,20%.

Нагрузка, при которой достигается остаточная деформация 0,20%, $P_{0,2}$.

Предел текучести $\sigma_{0,2}$

$$\sigma_{0,2} = \frac{P_{0,2}}{F_0}$$

3. Относительное удлинение. Отношение полного приращения длины образца при испытании на растяжение к исходной длине.

l_0 — исходная длина образца,

l_1 — длина образца после испытания,

δ — относительное удлинение.

$$\Delta l = l_1 - l_0$$

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100\%$$

4. Относительное сужение. Остающееся относительное сужение в шейке образца при разрыве.

F_1 — площадь шейки в месте разрыва,

ψ — относительное сужение.

$$\psi = \frac{F_0 - F_1}{F_0} \cdot 100\%$$

5. Удельная ударная вязкость (сопротивление удару). Работа, расходуемая для ударного излома на копке надрезанного образца данного типа, отнесенная к рабочему поперечному сечению образца.

A — работа,

F_a — рабочее сечение образца,

a — удельная ударная вязкость.

$$a = \frac{A}{F_a}$$

6. Предел ползучести (крип-лимит). Напряжение, при котором скорость ползучести или деформация ползучести получают весьма малые значения, определяемые допусками технических условий (например, скорость 10^{-6} или 10^{-8} относительного удлинения в час или деформация ползучести в 10^{-6} через 100 000 час и т. д.).

7. Твердость. Способность металла сопротивляться проникновению в него другого тела, не получающего остаточных деформаций.

Различают различные числа твердости в зависимости от метода испытания.

Наиболее важные методы:

Бринелля — вдавливание стального шарика.

Число Бринелля

$$H_{Br} = \frac{P}{F_{отпечатка}}$$

P — нагрузка, при которой производилось испытание;

$F_{отпечатка}$ — поверхность полученного при стандартных условиях отпечатка.

Роквелла — вдавливание стального шарика или алмазного конуса.

Число твердости по Роквеллу H_R — условная единица, характеризующая приращение остающейся глубины погружения шарика или конуса при переходе от малого стандартного груза к большому.

8. Предел усталости (предел выносливости). Переменное напряжение (цикл напряжений), которое материал может выдерживать без разрушения заданное число раз N (обычно для сталей $N=5 \cdot 10^6$, для цветных металлов $N=50 \cdot 10^6$).

(Составлено по материалам Комитета технической терминологии АН СССР)

Таблица 2

Некоторые физические константы

Скорость света $C = (2,99776 \pm 0,00004) \cdot 10^{10}$ см. сек $^{-1}$

Заряд электрона $e = (4,8022 \pm 0,0010) \cdot 10^{-10}$ абс. эл.-стат. ед.

$\frac{e}{c} = (1,60193 \pm 0,00033) \cdot 10^{-20}$ абс. эл.-магн. ед.

Масса электрона $m = 9,028 \cdot 10^{-28}$ г

Удельный заряд электрона $\frac{e}{m} = (1,7591 \pm 0,0005) \cdot 10^7$ абс. эл.-магн. ед. г $^{-1}$

$(e/m)C = (5,2734 \pm 0,0015) \cdot 10^{17}$ абс. эл.-стат. ед. г $^{-1}$

Константа Фарадея $F = 96\,494 \pm 10$ интерн. кулонов г-экв. $^{-1}$

$= 96\,480 \pm 10$ абс. кулонов г-экв. $^{-1}$

$= 96\,48,0 \pm 1,0$ абс. эл.-магн. ед. г-экв. $^{-1}$

Число Авогадро $N = \frac{F}{e} = (6,0227 \pm 0,0014) \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$

Газовая постоянная $R = (8,31450 \pm 0,00043) \cdot 10^7$ эрг. градус $^{-1}$ моль $^{-1}$

$= 8,31450$ абс. джоулей·градус $^{-1}$ моль $^{-1}$

$= 8,31283$ интерн. джоулей·градус $^{-1}$ моль $^{-1}$

Температура плавления льда $T_0 = 273,15 \pm 0,01^\circ \text{K}$

1 интерн. ом $= 1,00048 \pm 0,00002$ абс. ома

1 интерн. ампер $= 0,99986 \pm 0,00002$ абс. ампера

1 интерн. вольт $= 1,00034 \pm 0,00003$ абс. вольта

1 интерн. джоуль $= 1,00020 \pm 0,000045$ абс. джоуля

Механический эквивалент теплоты $= 4,1847 \pm 0,0008$ абс. джоуль·кал $^{-1}$ (15°)

$2,3026 \frac{RT}{F}$ при $25^\circ = 0,059163 \pm 0,000012$ абс. вольта

$2,3026 \frac{RT}{F}$ при $25^\circ = 0,059143 \pm 0,000012$ интерн. вольта

Константа Больцмана $H_K = \frac{R}{N} = (1,38052 \pm 0,00033) \cdot 10^{-16}$ эрг. $^\circ\text{C}^{-1}$

Диэлектрическая константа воды при $25^\circ D = 78,54$

Число электронов в одном кулоне $6,3 \cdot 10^{18}$

1 электрон-вольт $= 1,59 \cdot 10^{-12}$ эрг.

1 электрон-вольт $= 23\,050$ кал·моль $^{-1}$

Постоянная Планка $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек.

Физические свойства важнейших

Элемент	Символ	Атомный №	Атомный вес	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность	Теплота плавления, кал/г	Средняя теплоемкость, кал	Расширение $\Delta l = l_0(1 + \alpha t + \frac{1}{2}\beta t^2)$	
									$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^9$
Азот	N	7	14.0	-210.5	-196	—	—	—	—	—
Алюминий	Al	13	27.0	658	~2000	2.69	80	0.23	2.29	39.5
Барий	Ba	56	137.4	850	1540	3.6	—	(0.068)	—	—
Бериллий	Be	4	9.02	1285	~1900	1.84	—	(0.46)	—	5.18
Бор	B	5	10.8	2300	—	1.73	—	(0.30)	—	—
Бром	Br	35	79.9	-7	59	3.14	3	—	—	—
Ванадий	V	23	50.95	1715	—	5.7	—	(0.115)	—	—
Висмут	Bi	83	209.0	271.0	1560	9.80	14	0.069	1.367	5.2
Водород	H	1	1.008	—	—	—	—	—	—	—
Вольфрам	W	74	184.0	3370	4830	19.1	—	(0.040)	0.444	0.0045
Галлий	Ga	31	69.7	30	2300	5.9	—	(0.09)	—	—
Гафний	Hf	72	178.6	2230	—	13.3	—	—	—	—
Германий	Ge	32	72.6	958	—	5.4	—	—	—	—
Железо *	Fe	26	55.8	1530	2450	7.86	66	0.17	1.116	5.3
Золото	Au	79	197.2	1063	2677	19.3	15	0.036	1.416	2.15
Индий	In	49	114.8	155	—	7.25	—	—	—	—
Иридий	Ir	77	193.1	2350	>4800	22.4	—	—	—	—
Кадмий	Cd	48	112.4	321	767	8.64	13	0.058	2.693	46.6
Калий	K	19	39.1	63.5	762	0.86	15	0.18	—	—
Кальций	Ca	20	40.1	851	1240	1.55	79	0.18	8.3	—
Кислород	O	8	16.0	-219	-183	—	—	—	—	—
Кобальт	Co	27	58.9	1490	>2400	8.8	67	0.16	1.208	6.4
Кремний	Si	14	28.1	1414	2400	2.23	—	(0.17)	0.355	—
Лантан	La	57	138.9	826	—	6.15	—	—	—	—
Литий	Li	3	6.94	180	1340	0.534	33	(0.79)	6.0	—
Магний	Mg	12	24.3	650	1100	1.74	56	0.27	2.507	9.36
Марганец *	Mn	25	54.9	1244	1900	7.3	65	(0.12)	2.161	12.1
Медь	Cu	29	63.6	1083	2360	8.93	50	0.11	1.607	4.03
Молибден	Mo	42	96.0	2500	3560	10.2	—	(0.076)	0.501	1.38
Мышьяк	As	33	75.0	817	~630	5.72	—	(0.079)	0.602	—
Натрий	Na	11	23.0	98	880	0.97	26	(0.29)	7.2	—
Никель	Ni	28	58.7	1452	2340	8.8	70	(0.13)	1.236	6.60
Олово *	Sn	50	118.7	231.8	2275	7.28	14	0.064	2.033	26.3
Осмий	Os	76	190.9	2700	>5300	—	—	—	—	—
Палладий	Pd	46	106.7	1554	2200	11.5	34	0.070	1.167	2.187
Платина	Pt	78	195.2	1771	4300	21.4	—	0.034	0.8868	1.324
Рений	Re	75	186.3	>W?	>W?	21.1	—	(0.035)	—	—

Таблица 3

элементов (по Закасу)

Теплопроводн. при комн. t° кал/см $\cdot$ сек $\cdot^{\circ}$ C	Электропров. при комн. t° $\kappa \cdot 10^{10}$ ом $^{-1}$ см	Упругость, кг/мм $^2 \cdot 10^{-4}$	Модуль сдвига, кг/мм $^2 \cdot 10^{-4}$	Сжимаемость, мм ^{3} /кг $\cdot 10^4$	Твердость, кг/мм ^{2}	Кристаллическая решетка			Символ
						Структура	Постоянные решетки		
							a Å	c Å	
—	—	—	—	—	—	Графитцентр. куб.	4.041	—	N
0.48	—	0.74	0.27	1.34	15	Телесноцентр. куб.	5.04	—	Al
—	—	—	—	10.2	—	Гексагон. плотн.	2.28	3.62	Ba
—	15.15	—	—	0.855	—	—	—	—	Be
—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	B
—	—	—	—	50.9	—	—	—	—	Br
—	—	—	—	0.61	—	Телесноцентр. куб.	3.04	—	V
0.0244	0.83	0.33	0.12	3.5	—	Решетка мышьяка (ромбическая)	5.14	$\alpha=57^{\circ}16'$	Bi
—	—	—	—	—	—	—	—	—	H
0.383	20	3.6	1.5	0.30	9	Телесноцентр. куб.	3.157	—	W
—	—	—	—	2.1	—	Тетрагональная	4.51	7.51	Ga
—	2.80	—	—	0.90	—	Гексагон. плотн.	3.32	5.46	Hf
—	0.0011	—	—	1.4	—	Решетка алмаза	5.62	—	Ge
0.14	10.3	2.17	0.83	0.60	—	Телесноцентр. куб.	2.861	—	Fe
0.744	68.5	0.81	0.28	0.58	20	Гранецентр. куб.	4.070	—	Au
—	—	—	—	2.7	—	Гранецентр. куб.	3.24	4.86	In
0.141	—	5.25	—	0.27	170	Гранецентр. куб.	3.831	—	Ir
0.224	13.2	0.51	0.2	2.2	20	Гексагон. плотная	2.974	5.606	Cd
0.234	16.4	—	—	~ 3.5	—	Телесноцентр. куб.	5.25	—	K
—	21.8	—	—	5.8	—	Гранецентр. куб.	5.56	—	Ca
—	—	—	—	—	—	—	—	—	O
(0.165)	15	2.1	0.78	0.54	125	Гранецентр. куб.	3.534	—	Co
—	—	—	—	0.31	—	Решетка алмаза	5.42	—	Si
—	17.4	—	—	3.51	40	—	—	—	La
0.155	11.8	—	—	8.7	—	Телесноцентр. куб.	3.46	—	Li
0.376	23.0	0.43	0.18	3.0	25	Гексагон. плотная	3.202	5.199	Mg
—	10.0	—	—	0.82	—	Гранецентр. тетраг.	2.67	3.53	Mn
0.938	64.1	1.1	0.44	0.73	35	Гранецентр. куб.	3.608	—	Cu
0.34	20	—	—	0.35	—	Телесноцентр. куб.	3.140	—	Mo
—	2.85	—	—	4.4	—	Ромбическая	4.14	$\alpha=54^{\circ}7'$	As
0.321	23.4	—	—	15.6	—	Телесноцентр. куб.	4.24	—	Na
0.140	15.2	2.0	0.75	0.53	70	Гранецентр. куб.	3.519	—	Ni
0.157	8.82	0.55	0.18	2.0	5	Телесноцентр. тетр.	5.819	3.175	Sn
—	—	—	—	—	—	Гексагон. плотная	2.72	4.31	Os
0.168	9.3	1.15	0.52	0.52	50	Гранецентр. куб.	3.882	—	Pd
0.167	10.2	1.7	0.62	0.35	50	Гранецентр. куб.	3.916	—	Pt
—	—	—	—	—	—	Гексагон. плотная	2.755	4.449	Re

Элемент	Символ	Атомный №	Атомный вес	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность	Теплота плавления, кал/г	Средняя теплоемкость, кал	Расширение $\epsilon = \epsilon_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$	
									$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^9$
Родий	Rh	45	102.9	1960	>2500	12.3	—	—	—	—
Ртуть	Hg	80	200.6	—38.9	357	13.60	2.7	0.033	18.26	—
Рубидий	Rb	37	85.5	38	—	1.52	—	—	—	—
Рутений	Ru	44	101.7	2460	>2700	12.28	—	—	—	—
Свинец	Pb	82	207.2	327	1750	11.34	6	0.030	2.726	7.4
Селен	Se	34	79.2	220.5	688	—	16	0.084	—	—
Сера	Se	16	32.1	112.8	445	2.0	11	0.18	—	—
Серебро	Ag	47	107.9	960.5	~2000	10.50	25	0.065	1.827	4.793
Стронций	Sr	38	87.6	797	1370	2.60	—	—	—	—
Сурьма	Sb	51	221.8	630	1635	6.69	91	0.052	0.923	13.2
Таллий*)	Tl	81	204.4	301	1460	11.85	4	(0.031)	3.13	—
Тантал	Ta	73	181.5	3030	—	16.6	—	(0.042)	0.659	0.09
Теллур	Te	52	127.5	452.5	1390	6.25	34	—	—	—
Титан	Ti	22	47.9	1850	—	4.5	—	(0.11)	—	—
Торий	Th	90	232.1	1800	—	11.5	—	(0.028)	—	—
Углерод:										
Графит	C	6	12.0	~3900	—	2.25	—	—	—	—
Алмаз	C	6	12.0	~3900	—	3.51	—	—	—	—
Уран	U	92	238.1	1690	—	18.7	—	(0.028)	—	—
Фосфор	P	15	31.0	44	280.5	1.8—2.7	—	—	—	—
Фтор	F	9	19.0	—223	—187	—	—	—	—	—
Хлор	Cl	17	35.5	—100.5	—34	—	—	—	—	—
Хром	Cr	24	52.0	1565	1800	7.1	75	0.15	0.811	3.23
Цезий	Cs	55	132.8	26	—	1.87	—	—	—	—
Церий	Ce	58	140.1	630	—	6.8	—	—	—	—
Цинк	Zn	30	65.4	419.4	907	7.14	24	0.100	3.54	10.0
Цирконий	Zr	40	91.2	1860	—	6.53	—	(0.066)	—	—

Примечание. Элементы, обозначенные знаком*), существуют в нескольких ал

Продолжение таблицы 3

Теплопроводн. при комн. t° кал/см. сек. °C	Электропровод. при комн. t° $\chi \cdot 10^4$, ом ⁻¹ см	Упругость, кг/мм ² · 10 ⁻⁴	Модуль сдвига кг/мм ² · 10 ⁻⁴	Сжимаемость, мм ³ /кг · 10 ⁻⁴	Твердость, кг/мм ²	Кристаллическая решетка			Символ
						Структура	Постоянные решетки		
							a Å	c Å	
0.213	—	2.8	—	0.37	140	Гранецентр. куб.	3.796	—	Rh
0.0248	—	—	—	3.9	—	Ромбоэдрич. ск.	3.00	$\alpha=70^\circ 32'$	Hg
—	—	—	—	40	—	Телесноцентр. куб.	5.62	—	Rb
—	—	—	—	—	220	Гексагон. плотная	2.69	—	Ru
0.0837	—	0.17	0.08	2.3	4	Гранецентр. куб.	4.940	—	Pb
—	—	0.55	0.07	12	—	Решетка селена	4.34	4.95	Se
—	—	—	—	13—14	—	—	—	—	S
1.096	68.1	0.81	0.28	0.99	25	Гранецентр. куб.	4.077	4.28	Ag
—	(3.3)	—	—	8.2	—	Гранецентр. куб.	6.06	—	Sr
0.05	2.56	0.80	—	2.5	30	Ромбическая	4.50	$\alpha=56^\circ 36'$	Sb
0.505	5.7	—	—	3.6	3	Гексагон. плотная	3.45	5.51	Tl
0.13	6.8	1.9	—	0.5	—	Телесноцентр. куб.	3.3	—	Ta
—	—	0.42	0.16	1.5	—	Решетка селена	4.445	5.91	Te
—	1.22	—	—	1.82	—	Гексагон. плотная	2.95	4.69	Ti
—	5.6	—	—	—	—	—	—	—	Th
—	2.4	0.084	—	~3	—	Решетка графита (гексагональная)	2.46	6.79	C
—	—	—	—	0.17	—	Решетка алмаза (кубическая)	3.560	—	C
—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	U
—	—	—	—	5.20	—	—	—	—	P
—	—	—	—	—	1	—	—	—	F
—	—	—	—	~9.5	—	—	—	—	Cr
—	8.5	—	—	0.52	~350	Телесноцентр. куб.	2.878	—	Cr
—	—	—	—	60	—	Телесноцентр. куб.	6.05	—	Cs
—	1.34	—	—	4.6	—	Гранецентр. куб.	5.12	—	Ce
0.268	17.4	0.81	0.32	1.7	35	Гексагон. плотная	2.659	4.935	Zn
—	2.03	—	—	1.10	—	Гексагон. плотная	3.23	5.14	Zr

дотропических модификациях

Таблица 4

Равновесные электродные потенциалы (по Латимеру)

№	Система	E мВ	№	Система	E° мВ
<i>В кислых растворах</i>					
1	$\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$	-3.02	52	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_4^{--} +$	+0.20
2	$\text{Cs} = \text{Cs}^+ + e^-$	-3.02		$+4\text{H}^+ + 2e^-$	
3	$\text{K} = \text{K}^+ + e^-$	-2.922	53	$2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{S}_2\text{O}_6^{--} +$	-0.20
4	$\text{Ba} = \text{Ba}^{++} + 2e^-$	-2.90		$+4\text{H}^+ + 2e^-$	
5	$\text{Ca} = \text{Ca}^{++} + 2e^-$	-2.87	54	$2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_6^{--} =$	+0.20
6	$\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$	-2.712		$= 2\text{SO}_4 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	
7	$\text{La} = \text{La}^{+++} + 3e^-$	-2.37	55	$\text{Sb} + \text{H}_2\text{O} = \text{SbO} + 2\text{H}^+ +$	+0.212
8	$\text{Mg} = \text{Mg}^{++} + 2e^-$	-2.34		$+ 3e^-$	
9	$\text{H}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2 + e^-$	-2.23	56	$\text{Cl}^- + \text{Ag} = \text{AgCl} + e^-$	+0.2222
10	$\text{Th} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ThO}_2 +$	-1.80	57	$2\text{Cl}^- + 2\text{Hg} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 +$	+0.2676
	$+4\text{H}^+ + 4e^-$			$+ 2e^-$	
11	$\text{Ti} = \text{Ti}^{++} + 2e^-$	-1.75	58	$\text{H}_2\text{O} + \text{V}^{+++} = \text{V}^{++} +$	+0.314
12	$\text{Be} = \text{Be}^{++} + 2e^-$	-1.70		$\text{H}^+ + e^-$	
13	$\text{Al} = \text{Al}^{+++} + 3e^-$	-1.67	59	$\text{H}_2\text{O} + \text{Bi} = \text{BiO} +$	+0.32
14	$\text{Mn} = \text{Mn}^{++} + 2e^-$	-1.05		$+ \text{H}^+ + 3e^-$	
15	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 +$	-0.84	60	$\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2e^-$	+0.3448
	$+4\text{H}^+ + 4e^-$		61	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{--} =$	+0.36
16	$\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e^-$	-0.7620		$= \text{Fe}(\text{CN})_6^{--} + e^-$	
17	$2\text{Cl}^- + \text{Cr} = \text{CrCl}_2 + 3e^-$	-0.74	62	$3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3^{--} = 2\text{H}_2\text{SO}_3 +$	+0.40
18	$\text{B} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 +$	-0.73		$+ 2\text{H}^+ + 4e^-$	
	$+ 3\text{H}^+ + 3e^-$		63	$3\text{H}_2\text{O} + \text{S} = \text{H}_2\text{SO}_3 +$	+0.45
19	$\text{Cr} = \text{Cr}^{+++} + 3e^-$	-0.71		$+ 4\text{H}^+ + 4e^-$	
20	$\text{AsH}_3 = \text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-0.54	64	$\text{J}^- + \text{Au} = \text{AuJ} + e^-$	+0.50
21	$\text{Ga} = \text{Ga}^{+++} + 3e^-$	-0.52	65	$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e^-$	+0.522
22	$3\text{H}_2\text{O} + \text{P} = \text{H}_3\text{PO}_4 +$	-0.49	66	$2\text{J}^- = \text{J}_2 + 2e^-$	+0.5345
	$+ 3\text{H}^+ + 3e^-$		67	$3\text{J}^- = \text{J}_3 + 2e^-$	+0.5355
23	$\text{Fe} = \text{Fe}^{++} + 2e^-$	-0.440	68	$\text{CuCl} = \text{Cu}^+ + \text{Cl}^- + e^-$	+0.566
24	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + (10^{-7}\text{M}) + 2e^-$	-0.414	69	$4\text{Cl}^- + \text{Pd} = \text{PdCl}_4^{--} + 2e^-$	+0.64
25	$\text{Cr}^{++} = \text{Cr}^{+++} + e^-$	-0.41	70	$\text{SO}_4^{--} + 2\text{Ag} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 +$	+0.653
26	$\text{Cd} = \text{Cd}^{++} + 2e^-$	-0.4020		$+ 2e^-$	
27	$2\text{J}^- + \text{Pb} = \text{PbJ}_2 + 2e^-$	-0.365	71	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+0.682
28	$\text{SO}_4^{--} + \text{Pb} = \text{PbSO}_4 +$	-0.355	72	$2\text{Cl}^- + \text{PtCl}_4^{--} =$	+0.72
	$+ 2e^-$			$= \text{PtCl}_6^{--} + 2e^-$	
29	$\text{In} = \text{In}^{+++} + 3e^-$	-0.340	73	$4\text{Cl}^- + \text{Pt} = \text{PtCl}_4^{--} + 2e^-$	+0.730
30	$\text{Ti} = \text{Ti}^+ + e^-$	-0.3363	74	$\text{Fe}^{++} = \text{Fe}^{+++} + e^-$	+0.771
31	$\text{Co} = \text{Co}^{++} + 2e^-$	-0.277	75	$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{++} + 2e^-$	+0.7986
32	$2\text{Cl}^- + \text{Pb} = \text{PbCl}_2 + 2e^-$	-0.268	76	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$	+0.7995
33	$\text{Ni} = \text{Ni}^{++} + 2e^-$	-0.250	77	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+0.815
34	$\text{V}^{++} = \text{V}^{+++} + e^-$	-0.20		$(10^{-7}\text{M}) + 4e^-$	
35	$\text{J}^- + \text{Cu} = \text{CuJ} + e^-$	-0.187	78	$\text{Pd} = \text{Pd}^{++} + 2e^-$	+0.83
36	$\text{I}^- + \text{Ag} = \text{AgJ} + e^-$	-0.151	79	$\text{Hg} = \text{Hg}^{++} + 2e^-$	+0.854
37	$\text{Sn} = \text{Sn}^{++} + 2e^-$	-0.136	80	$\text{CuJ} = \text{Cu}^{++} + \text{J}^- + e^-$	+0.877
38	$\text{Pb} = \text{Pb}^{++} + 2e^-$	-0.126	81	$\text{Hg}_2^{++} = 2\text{Hg}^+ + 2e^-$	+0.910
39	$2\text{J}^- + 2\text{Hg} = \text{Hg}_2\text{J}_2 + 2e^-$	-0.0405	82	$\text{H}_2\text{O} + \text{J}^- = \text{HJO} +$	+0.99
40	$\text{Fe} = \text{Fe}^{+++} + 3e^-$	-0.036		$+ \text{H}^+ + 2e^-$	
41	$\text{D}_2 = 2\text{D}^+ + 2e^-$	-0.0034	83	$2\text{H}_2\text{O} + \text{Pt} = \text{Pt}(\text{OH})_2 +$	+0.99
42	$2\text{J}^- + \text{Cu} = \text{CuJ}_2 + e^-$	0.00		$+ 2\text{H}^+ + 2e^-$	
43	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$	0.000	84	$3\text{H}_2\text{O} + \text{VO}^{++} =$	+1.00
44	$\text{Br}^- + \text{Cu} = \text{CuBr} + e^-$	+0.033		$= \text{V}(\text{OH})_4 + 2\text{H}^+ + e^-$	
45	$\text{Br}^- + \text{Ag} = \text{AgBr} + e^-$	+0.073	85	$4\text{Cl}^- + \text{Au} = \text{AuCl}_4^{--} + 3e^-$	+1.00
46	$\text{Ti}^{+++} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}^{++} +$	+0.1	86	$3\text{H}_2\text{O} + \text{J}^- = \text{JO}_3 +$	+1.085
	$+ 2\text{H}^+ + e^-$			$+ 6\text{H}^+ + 6e^-$	
47	$\text{Cl}^- + \text{Cu} = \text{CuCl} + e^-$	+0.124	87	$2\text{Br}^- = \text{Br}_2(\text{aq}) + 2e^-$	+1.087
48	$\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+0.141	88	$\text{Pt} = \text{Pt}^{++} + 2e^-$	+1.2
49	$\text{Sn}^{++} = \text{Sn}^{+++} + e^-$	+0.15	89	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+1.229
50	$\text{Cu}^{+} = \text{Cu}^{++} + e^-$	+0.167	90	$\text{Ti}^+ = \text{Ti}^{++} + e^-$	+1.25
51	$2\text{Cl}^- + \text{Cu} = \text{CuCl}_2 + e^-$	+0.19	91	$2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{++} = \text{MnO}_2 +$	+1.28
				$+ 4\text{H}^+ + 2e^-$	
			92	$\text{Au}^+ = \text{Au}^{+++} + 2e^-$	+1.29

Продолжение

№	Система	E°mV	№	Система	E°mV
93	$\text{Cl}^- = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^-$	+ 1.3583	131	$\text{CO}_3^{--} + \text{Mn} = \text{MnCO}_3 + 2e^-$	- 1.35
94	$\text{TiCl} = \text{Ti}^{++} + \text{Cl}^- + 2e^-$	+ 1.36	132	$3\text{OH}^- + \text{Cr} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e^-$	- 1.3
95	$7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cr}^{+++} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14\text{H}^+ + 6e^-$	+ 1.36	133	$4\text{OH}^- + \text{Zn} = \text{ZnO}_2^{--} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	- 1.216
96	$\text{Au} = \text{Au}^{+++} + 3e^-$	+ 1.42	134	$4\text{OH}^- + \text{Cr} = \text{CrO}_2^{--} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	- 1.2
97	$3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- = \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^-$	+ 1.45	135	$\text{S}^{--} + \text{Ni} = \text{NiS}(\gamma) + 2e^-$	- 1.07
98	$2\text{H}_2\text{O} + \text{Pb}^{++} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	+ 1.456	136	$\text{CO}_3^{--} + \text{Zn} = \text{ZnCO}_3 + 2e^-$	- 1.07
99	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}^+ + \text{ClO}_3^- + 5e^-$	+ 1.47	137	$\text{S}^{--} + \text{Fe} = \text{FeS} + 2e^-$	- 1.00
100	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^-$	+ 1.49	138	$\text{S}^{--} + \text{Pb} = \text{PbS} + 2e^-$	- 0.98
101	$\text{Mn}^{++} = \text{Mn}^{+++} + e^-$	+ 1.51	139	$\text{S}^{--} + 2\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S} + 2e^-$	- 0.95
102	$4\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{++} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^-$	+ 1.52	140	$\text{Te}^{--} = \text{Te} + 2e^-$	- 0.92
103	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+ 1.59	141	$2\text{OH}^- + \text{Fe} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^-$	- 0.877
104	$\text{Ce}^{+++} = \text{Ce}^{++++} + e^-$	+ 1.61	142	$\text{S}^{--} + \text{Ni} = \text{NiS}(\alpha) + 2e^-$	- 0.86
105	$2\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 = \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$	+ 1.67	143	$\text{S}^{--} + \text{Pt} = \text{PtS} + 2e^-$	- 0.83
106	$\text{Au} = \text{Au}^+ + e^-$	+ 1.68	144	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	- 0.828
107	$2\text{H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4 = \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{--} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	+ 1.685	145	$2\text{OH}^- + \text{Cd} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^-$	- 0.815
108	$\text{Pb}^{++} = \text{Pb}^{+++} + 2e^-$	+ 1.69	146	$\text{CO}_3^{--} + \text{Cd} = \text{CdCO}_3 + 2e^-$	- 0.80
109	$2\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}^{++} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	+ 1.75	147	$3\text{OH}^- + \text{Sn} = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	- 0.79
110	$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+ 1.77	148	$\text{Se}^{--} = \text{Se} + 2e^-$	- 0.78
111	$\text{Co}^{++} = \text{Co}^{+++} + e^-$	+ 1.84	149	$\text{S}^{--} + \text{Cu} = \text{CuS} + 2e^-$	- 0.76
112	$\text{Ag}^+ = \text{Ag}^{++} + e^-$	+ 1.98	150	$\text{CO}_3^{--} + \text{Fe} = \text{FeCO}_3 + 2e^-$	- 0.755
113	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	- 2.07	151	$2\text{OH}^- + \text{Co} = \text{Co}(\text{OH})_2 + 2e^-$	- 0.73
114	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^- = \text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e^-$	+ 2.1	152	$\text{S}^{--} + 2\text{Ag} = \text{Ag}_2\text{S} + 2e^-$	- 0.71
115	$\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+ + e^-$	+ 2.2	153	$\text{S}^{--} + \text{Hg} = \text{HgS} + 2e^-$	- 0.70
116	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+ 2.42	154	$4\text{OH}^- + \text{Sb} = \text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	- 0.66
117	$2\text{F}^- = \text{F}_2 + 2e^-$	+ 2.85	155	$2\text{OH}^- + \text{Ni} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^-$	- 0.66
118	$2\text{HF} = \text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+ 3.03	156	$2\text{CN}^- + \text{Au} = \text{Au}(\text{CN})_2^- + e^-$	- 0.60
В щелочных растворах			157	$2\text{OH}^- + \text{Pb} = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	- 0.578
119	$2\text{OH}^- + \text{Ca} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e^-$	- 3.02	158	$\text{OH}^- + \text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}(\text{OH})_3 + e^-$	- 0.56
120	$8\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{Ba} = \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	- 2.97	159	$3\text{OH}^- + \text{Pb} = \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	- 0.54
121	$3\text{OH}^- + \text{La} = \text{La}(\text{OH})_3 + 3e^-$	- 2.76	160	$\text{S}^{--} = \text{S} + 2e^-$	- 0.508
122	$2\text{OH}^- + \text{Mg} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e^-$	- 2.67	161	$\text{CO}_3^{--} + \text{Pb} = \text{PbCO}_3 + 2e^-$	- 0.506
123	$4\text{OH}^- + \text{B} = \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^-$	- 2.5	162	$\text{CO}_3^{--} + \text{Ni} = \text{NiCO}_3 + 2e^-$	- 0.45
124	$4\text{OH}^- + \text{Al} = \text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^-$	- 2.35	163	$\text{OH}^- + \text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{Mn}(\text{OH})_3 + e^-$	- 0.40
125	$6\text{OH}^- + 2\text{Be} = \text{Be}_2\text{O}_3^{--} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	- 2.28	164	$4\text{CN}^- + \text{Hg} = \text{Hg}(\text{CN})_4^{--} + 2e^-$	- 0.37
126	$2\text{OH}^- + \text{P} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + e^-$	- 1.82	165	$2\text{OH}^- + 2\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	- 0.361
127	$5\text{OH}^- + \text{P} = \text{HPO}_3^{--} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	- 1.71	166	$\text{OH}^- + \text{Ti} = \text{Ti}(\text{OH}) + e^-$	- 0.3445
128	$6\text{OH}^- + \text{Si} = \text{SiO}_3^{--} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	- 1.73	167	$2\text{CN}^- + \text{Ag} = \text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^-$	- 0.29
129	$2\text{OH}^- + \text{Mn} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e^-$	- 1.47	168	$2\text{OH}^- + \text{Cu} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^-$	- 0.224
130	$\text{S}^{--} + \text{Zn} = \text{ZnS} + 2e^-$	- 1.44	169	$5\text{OH}^- + \text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{CrO}_4^{--} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	- 0.12

Таблица 5

Электрохимические эквиваленты

Элемент	Ат. вес	Уд. вес	Электрохим. эквивалент, г/А-час
Sb+++++	121.77	6.7	0.909
As+++	74.96	5.7	0.932
Pb++	207.22	11.4	3.865
Cd++	112.41	8.6	2.097
Cr+++++	52.01	7.1	0.323
Fe++	55.84	7.8	1.042
Au+++	197.20	19.3	2.453
Au*	197.20	19.3	7.357
Co++	58.94	8.5	1.100
Cu++	63.57	8.9	1.186
Cu+	63.57	8.9	2.372
Ni++	58.69	8.8	1.095
Pt++++	195.23	21.4	1.821
Rh+++	102.91	12.3	1.280
Ag+	107.88	10.5	4.025
Zn++	65.38	7.1	1.2196
Sn++++	118.70	7.3	1.107
Sn**	118.70	7.3	2.214

Таблица 6

Электродные потенциалы, перенапряжения ионизации кислорода и перенапряжения водорода металлов в растворе $0.5\text{ N NaCl} + 0.01\text{ N Na}_2\text{CO}_3 + 0.01\text{ N NaHCO}_3$ ($\text{pH} = 9.2$) в атмосфере кислорода при перемешивании (Томашов)

Металл	Электродный потенциал V	Перенапряжение ионизации кислорода V при плотности тока		Перенапряжение водорода V при плотности тока
		0.5 м A/cm ²	1 м A/cm ²	3 м A/cm ²
Pt	+ 0.41	0.65	0.705	0.23
Au	+ 0.325	0.775	0.85	0.565
Hg	+ 0.29	0.80	1.62	1.255
C (графит)	+ 0.17	0.835	1.175	0.84
Ag	+ 0.145	0.875	0.97	0.755
Ni	+ 0.105	1.04	1.09	0.62
Cu	+ 0.075	0.99	1.05	0.67
Магнетит	+ 0.075	1.115	1.265	0.425
Сталь 18—8	+ 0.055	1.12	1.185	0.58
Ta	— 0.05	1.38	1.50	0.925
Fe (цементир.)	— 0.09	0.995	1.07	0.44
Fe (оксид.)	— 0.115	1.105	1.18	—
Fe	— 0.135	1.00	1.075	0.485
Sn	— 0.16	1.175	1.215	1.09
Co	— 0.205	1.15	1.25	0.425
Cr	— 0.215	1.155	1.205	0.75
Pb	— 0.315	1.39	1.445	0.88
Чугун	— 0.325	1.055	1.09	0.455
Cd	— 0.48	1.38	—	1.16
Zn	— 0.73	1.675	1.75	1.02
Al	— 0.83	—	—	0.865
Mg (оксид.)	— 1.42	2.84	2.945	1.845
Mg	— 1.775	2.51	2.55	—

Примечание. Знаки для перенапряжения ионизации кислорода и перенапряжения водорода — отрицательные.

Перенапряжение водо

Металл	Минимальное перенапряжение (появление первых пузырьков водорода)								
	Каспар, 1899	Мюллер, 1900	Козн и Дан-неберг, 1901	Херинс, 1910	Ньюберн (ком-мут. метод), 1914--1916	Ферстер, 1922	Тиль и Гаммер-шmidt, 1923	Эванс (свод-ка) 1926	Центнервер и Страуманис, 1925
Mg									
Al			0.27		0.18				
Ta					0.39				
Cr					0.41				0.41
Mo					0.25				
W					0.28				
Fe			0.03		0.24		0.175	0.05	0.28
Co					0.23				0.29
Ni	0.21	0.03	0.14	0.15	0.70	0.29	0.137	0.15	0.32
Pd	0.46	0.24		0.02	0.00	0.000	0.0000		
Pt (латинир.)	0.005	0.01	0.0	0.002		0.000	0.00002	Очень мало	
Pt (гладкая)	0.09	0.07		0.07	0.20	0.08	0.080	0.1	0.02
Cu	0.23	0.03	0.19	0.25	0.34	0.415	0.19	0.25	0.40
Ag	0.15	0.05	0.07	0.13	0.33	0.495	0.097	0.1	0.30
Au	0.02	0.06	0.05		0.38	0.050	0.0165	0.02	
Zn	0.70				0.70	0.70		0.7	0.78
Cd	0.48				0.50	0.48		0.5	0.66
Hg	0.78	0.42	0.44	0.74	0.61	0.80	0.570	0.8	более 0.8
Tl					0.55				0.78
C (графит)					0.33	0.335	0.335		
Sn	0.53	0.43			0.44			0.5	0.73
Pb	0.64	0.35	0.36	0.62	0.45	0.78	0.402	0.6	0.70
As					0.41				0.54
Sb									0.35
Bi					0.38				0.67

Таблица 7

рода на металлах

Перенапряжение водорода при определенной плотности тока mA/cm ²												Металл
Кнобель, Каплан, Эйзенман, 1923				Доля (сводка), 1935		Хиклинг и Солт, 1941				Фрумкин и его школа 1936—1941	Томашов 1943	
0.1	1	10	100	1000		1	10	100	1000			
				константа <i>a</i>	константа <i>b</i>					1		
0.50	0.57	0.83	0.97	(1.7)	(0.21)						оксидиров. 1.845	Mg
											0.865	Al
											0.925	Ta
											0.75	Cr
												Mo
						0.22	0.30	0.42	0.50			W
0.32	0.66	0.83	0.97	1.02						0.35	0.485	Fe
0.22	0.40	0.56	0.82		0.113						0.425	Co
	0.63	0.75	1.05							0.25 (0.37)	0.62	Ni
	0.14	0.32	0.72									Pd
						0.02	0.04	0.06	0.07			Pt
												платин.
	0.024	0.068	0.290	0.48	0.12						0.23	Pt
												гладк.
0.35	0.48	0.58	0.80	1.25	0.103						0.67	Cu
0.30	0.47	0.76	0.87	0.95	0.118					0.57	0.755	Ag
0.12	0.24	0.39	0.59	0.80	0.123	0.18	0.26	0.40	0.45		0.565	Au
	0.72	0.75	1.06								1.02	Zn
0.65	0.98	1.13	1.22	1.25							1.16	Cd
0.55	0.93	1.04	1.07	1.4	0.117	1.0	1.15	1.25	1.25	0.75 (1.08)	1.255	Hg
												Te
0.32	0.60	0.78	0.98	1.1—1.34	0.115						0.84	С графит
0.40	0.86	1.08	1.22	1.24		0.7	0.9	1.0	1.0		1.09	Sn
	0.52	1.09	1.18	(1.45)	(0.20)	0.57	1.2	1.25	1.25	1.16	0.88	Pb
												As
												Sb
	0.78	1.05	1.14			0.75	0.9	1.04	1.13			Bi

Таблица 8.

Проведения растворимости и конные произведения (по Латимеру) ..

N	Реакция	K	N	Реакция	K
1	$\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}^{+++} + 3\text{OH}^-$	$1.9 \cdot 10^{-33}$	34	$\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{++} + 2\text{Cl}^-$	$2.9 \cdot 10^{-6}$
2	$\text{Al}^{+++} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})^{++} + \text{H}^+$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	35	$\text{Cu}_2\text{S} = 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{--}$	$2.5 \cdot 10^{-50}$
3	$\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AlO}_3^-$	4.10^{-10}	36	$\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^-$	$5.6 \cdot 10^{-20}$
4	$\text{BaCO}_3 = \text{Ba}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$4.93 \cdot 10^{-9}$	37	$\text{CuO} + \text{OH}^- = \text{HCuO}_2^-$	$1.03 \cdot 10^{-5}$
5	$\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{++} + \text{SO}_4^{--}$	$9.9 \cdot 10^{-11}$	38	$\text{CuO} + 2\text{OH}^- = \text{CuO}_2^{--} + \text{H}_2\text{O}$	$8.1 \cdot 10^{-5}$
6	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}^{++} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	39	$\text{CuS} = \text{Cu}^{++} + \text{S}^{--}$	4.10^{-38}
7	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$	1.6	40	$\text{CuCO}_3 = \text{Cu}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$1.37 \cdot 10^{-10}$
8	$2\text{Be}^{++} + \text{H}_2\text{O} = \text{Be}_2\text{O}^{++} + 2\text{H}^+$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	41	$1/2\text{Au}_2\text{O}_3 + 3/2\text{H}_2\text{O} = \text{Au}^{+++} + 3\text{OH}^-$	$8.5 \cdot 10^{-46}$
9	$\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})_2 = \text{Be}_2\text{O}^{++} + 2\text{OH}^-$	$4.0 \cdot 10^{-19}$	42	$\text{AuCl}_4^- = \text{Au}^{+++} + 4\text{Cl}^-$	5.10^{-22}
10	$\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{Cd}^{++} + 2\text{OH}^-$	$1.2 \cdot 10^{-14}$	43	$3\text{Au}^+ = \text{Au}^{+++} + 2\text{Au}$	$\sim 1.10^{-13}$
11	$\text{CdS} = \text{Cd}^{++} + \text{S}^{--}$	$1.4 \cdot 10^{-28}$	44	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}^{++} + 2\text{OH}^-$	$1.65 \cdot 10^{-15}$
12	$\text{CdCO}_3 = \text{Cd}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$	45	$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$2.11 \cdot 10^{-11}$
13	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{++} + 2\text{OH}^-$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	46	$\text{FeS} = \text{Fe}^{++} + \text{S}^{--}$	1.10^{-19}
14	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$4.82 \cdot 10^{-9}$	47	$\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}^{+++} + 3\text{OH}^-$	4.10^{-38}
15	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{--} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	48	$\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{++} + \text{H}^+$	$6.0 \cdot 10^{-3}$
16	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 3\text{Ca}^{++} + 2\text{PO}_4^{--}$	1.10^{-25}	49	$2\text{Fe}^{+++} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{++}$	1.10^{-11}
17	$\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}^{++} + \text{HPO}_4^{--}$	$\sim 5.10^{-6}$	50	$\text{Fe}_2\text{S}_3 = 2\text{Fe}^{+++} + 3\text{S}^{--}$	10^{-38}
18	$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{++} + 2\text{F}^-$	$3.9 \cdot 10^{-11}$	51	$\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{Pb}^{++} + 2\text{OH}^-$	$1.8 \cdot 10^{-16}$
19	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4.31 \cdot 10^{-7}$	52	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{++} + 2\text{OH}^-$	$5.5 \cdot 10^{-10}$
20	$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{--}$	$4.70 \cdot 10^{-11}$	53	$\text{PbCl}_2 = \text{Pb}^{++} + 2\text{Cl}^-$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
21	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ = \text{Cr}(\text{OH})^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.10^{-8}	54	$\text{PbCO}_3 = \text{Pb}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$1.5 \cdot 10^{-13}$
22	$\text{CrCl}_2 = \text{Cr}^{++} + 2\text{Cl}^-$	$1.26 \cdot 10^{-2}$	55	$\text{PbS} = \text{Pb}^{++} + \text{S}^{--}$	$1 \cdot 10^{-20}$
23	$\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}^{+++} + 3\text{OH}^-$	$6.7 \cdot 10^{-31}$	56	$\text{PbSO}_4 = \text{Pb}^{++} + \text{SO}_4^{--}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$
24	$\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{H}^+ + \text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	9.10^{-17}	57	$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{++} + 4\text{OH}^-$	10^{-64}
25	$\text{HCrO}_4^- = \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{--}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	58	$\text{Li}_2\text{CO}_3 = 2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{--}$	$3.96 \cdot 10^{-3}$
26	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4^-$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	59	$\text{LiF} = \text{Li}^+ + \text{F}^-$	$5.2 \cdot 10^{-3}$
27	$\text{Co}(\text{OH})_2 = \text{Co}^{++} + 2\text{OH}^-$	2.10^{-10}	60	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{++} + 2\text{OH}^-$	$5.5 \cdot 10^{-12}$
28	$\text{CoS}(\alpha) = \text{Co}^{++} + \text{S}^{--}$	7.10^{-23}	61	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{++} + \text{CO}_3^{--} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\sim 1.10^{-5}$
29	$\text{Co}(\text{OH})_3 = \text{Co}^{+++} + 3\text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^{-43}$	62	$\text{MgF}_2 = \text{Mg}^{++} + 2\text{F}^-$	$6.4 \cdot 10^{-9}$
30	$\text{Cu} + \text{Cu}^{++} = 2\text{Cu}^+$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	63	$\text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{Mn}^{++} + 2\text{OH}^-$	$7.1 \cdot 10^{-15}$
31	$1/2 \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^+ + \text{OH}^-$	$1.2 \cdot 10^{-15}$	64	$\text{MnCO}_3 = \text{Mn}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$8.8 \cdot 10^{-11}$
32	$\text{CuCl} = \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	$1.85 \cdot 10^{-7}$	65	$\text{MnS} = \text{Mn}^{++} + \text{S}^{--}$	$5.6 \cdot 10^{-16}$
33	$\text{CuCl} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$	$6.5 \cdot 10^{-2}$	66	$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2^{++} + 2\text{OH}^-$	$1.6 \cdot 10^{-23}$
			67	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg}_2^{++} + 2\text{Cl}^-$	$1.1 \cdot 10^{-18}$
			68	$\text{Hg}_2\text{S} = \text{Hg}_2^{++} + \text{S}^{--}$	1.10^{-45}
			69	$\text{Hg} + \text{Hg}^{++} = \text{Hg}_2^{++}$	81

Продолжение

N	Реакция	K	N	Реакция	K
70	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}^{++} + 2\text{OH}^-$	$1.7 \cdot 10^{-20}$	88	$\text{Ti}(\text{OH})_3 = \text{Ti}^{+++} + 3\text{OH}^-$	$1.5 \cdot 10^{-44}$
71	$\text{HgS} = \text{Hg}^{++} + \text{S}^{--}$	3.10^{-53}	89	$\text{Ti}(\text{OH}) = \text{Ti}^{+} + \text{OH}^-$	$7.2 \cdot 10^{-1}$
72	$\text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{Ni}^{++} + 2\text{OH}^-$	$1.6 \cdot 10^{-14}$	90	$\text{TiCl} = \text{Ti}^{+} + \text{Cl}^-$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
73	$\text{NiCO}_3 = \text{Ni}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$1.36 \cdot 10^{-7}$	91	$\text{Ti}_2\text{S} = 2\text{Ti}^{+} + \text{S}^{--}$	$1.2 \cdot 10^{-24}$
74	$\text{NiS(d)} = \text{Ni}^{++} + \text{S}^{--}$	3.10^{-21}	92	$\text{Sn}(\text{OH})_2 = \text{Sn}^{++} + 2\text{OH}^-$	5.10^{-26}
75	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^{+} + \text{OH}^-$	$1.008 \cdot 10^{-14}$	93	$\text{SnS} = \text{Sn}^{++} + \text{S}^{--}$	8.10^{-29}
76	$\text{OH}^- = \text{O}^{--} + \text{H}^{+}$	$< 10^{-36}$	94	$\text{Sn}(\text{OH})_4 = \text{Sn}^{++++} + 4\text{OH}^-$	$\sim 1.10^{-55}$
77	$\text{O}^{--} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$	$> 10^{-32}$	95	$\text{TiO}(\text{OH})_2 = \text{TiO}^{++} + 2\text{OH}^-$	$\sim 1.10^{-80}$
78	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2^- + \text{H}^{+}$	$2.4 \cdot 10^{-12}$	96	$1,2\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3/2\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}^{+++} + 3\text{OH}^-$	$\sim 1.10^{-40}$
79	$\text{Pd}(\text{OH})_2 = \text{Pd}^{++} + 2\text{OH}^-$	$\sim 1.10^{-24}$	97	$\text{Zn}^{++} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})^{+} + \text{H}^{+}$	$2.45 \cdot 10^{-10}$
80	$\text{Pt}(\text{OH})_2 = \text{Pt}^{++} + 2\text{OH}^-$	$\sim 1.10^{-25}$	98	$\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{++} + 2\text{OH}^-$	$4.5 \cdot 10^{-17}$
81	$\text{PtS} = \text{Pt}^{++} + \text{S}^{--}$	$\sim 1.10^{-53}$	99	$\text{Zn}^{++} + 4\text{OH}^- = \text{ZnO}^{--} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2.8 \cdot 10^{-15}$
82	$1/2\text{Ag}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}^{+} + \text{OH}^-$	$2.0 \cdot 10^{-8}$	100	$\text{ZnCO}_3 = \text{Zn}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	6.10^{-11}
83	$\text{AgCl} = \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^-$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	101	$\text{ZnS} = \text{Zn}^{++} + \text{S}^{--}$	$4.5 \cdot 10^{-24}$
84	$\text{Ag}_2\text{S} = 2\text{Ag}^{+} + \text{S}^{--}$	1.10^{-51}			
85	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 = 2\text{Ag}^{+} + \text{CO}_3^{--}$	$8.2 \cdot 10^{-12}$			
86	$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^{+} + \text{HS}^-$	$1.15 \cdot 10^{-7}$			
87	$\text{HS}^- = \text{H}^{+} + \text{S}^{--}$	$1.0 \cdot 10^{-15}$			

Таблица 9

Удельная и эквивалентная электропроводность типичных электролитов при 18°

Название электролита	Концентрация		Уд. вес при 18 °С	Удельная электропроводность $\chi \cdot 10^4$	Эквивалентная электропроводность $l = \frac{\chi}{n}$	Температурный коэффициент $\frac{\Delta}{(18-22^\circ)}$
	вес %	г-экв/литр п				
KCl	5	0.691	1.0308	690	99.9	0.0201
	10	1.427	1.0638	1359	95.2	188
	15	2.208	1.0978	2020	91.5	179
	20	3.039	1.1335	2677	88.9	168
NH ₄ Cl	5	0.948	1.0142	918	96.8	0.0198
	10	1.923	1.0289	1776	92.4	185
	15	2.921	1.0430	2586	88.4	171
	20	3.952	1.0571	3365	85.0	161
NaCl	5	0.834	1.0345	672	76.0	0.0217
	10	1.830	1.0707	1211	65.2	214
	15	2.843	1.1087	1642	57.8	212
	20	3.924	1.1477	1957	49.9	216
KNO ₃	5	0.509	1.0305	454	89.2	0.0208
	10	1.051	1.0632	839	79.8	205
	15	1.626	1.097	1186	72.9	202
	20	2.240	1.133	1505	67.2	197
NH ₄ NO ₃	5	0.637	1.0201	590	92.6	0.0203
	10	1.301	1.0419	1117	85.9	194
NaNO ₃	5	0.607	1.0327	436	71.8	0.0221
	10	1.255	1.0681	782	62.3	217
	20	2.688	1.1435	1303	48.5	215
K ₂ SO ₄	5	0.596	1.0395	458	76.8	0.0216
	10	1.240	1.0813	860	69.4	203
Na ₂ SO ₄	5	0.735	1.0450	409	55.6	0.0236
	10	1.536	1.0915	687	44.7	249
	15	2.411	1.1426	885	36.7	256
CuSO ₄	5	0.660	1.0518	189	28.7	0.0216
	10	1.387	1.1073	320	23.1	218
FeSO ₄	—	1.000	1.0692	258	25.8	0.0218
	5	1.405	1.0242	3948	281.0	0.0158
HCl	10	2.877	1.0940	6302	219.1	156
	20	6.034	1.1001	7615	126.2	154
HNO ₃	6.2	1.017	1.0346	3123	307.1	0.0147
	12.4	2.108	1.0717	5418	257.0	142
	24.8	4.533	1.1525	7676	169.3	137
	5	1.053	1.0331	2085	198.0	0.0121
1/2 H ₂ SO ₄	10	2.176	1.0673	3915	179.9	128
	20	4.655	1.1414	6527	140.2	145
	40	10.649	1.3056	6890	63.8	178
	5	0.838	1.0058	12.25	1.464	0.0163
CH ₃ COOH	10	1.688	1.0133	15.26	0.904	169
	20	3.417	1.0257	16.05	0.470	179
1/2 H ₂ PO ₄	10	3.288	1.0548	566	17.54	0.0104
	20	6.824	1.1151	1129	16.56	114
KOH (t=15°C)	4.2	0.777	1.0382	1464	188.4	0.0187
	8.4	1.612	1.0776	2723	168.9	186
	16.8	3.467	1.1588	4558	131.5	193
	25.2	5.583	1.2439	5403	96.8	209
NaOH	5	1.319	1.0568	1969	149.3	0.0201
	10	2.779	1.1131	3124	112.4	217
	20	6.122	1.2262	3270	53.4	299
NH ₄ OH (t=15°C)	0.80	0.467	0.9957	6.57	1.408	0.0231
	1.60	0.933	0.9924	8.67	0.929	238
	4.01	2.307	0.9818	10.95	0.475	250

Таблица 10

Коэффициенты активностей сильных электролитов

M	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
HCl	0.966	0.952	0.928	0.904	0.875	0.830	0.796	0.767	0.758	0.809	1.01	1.32	1.76
HBr	0.966	—	0.929	0.906	0.879	0.838	0.805	0.782	0.790	0.871	1.17	1.67	2.16
HNO ₃	0.965	0.951	0.927	0.902	0.871	0.823	0.785	0.748	0.715	0.720	0.783	0.876	0.982
HClO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.81	1.04	1.42	2.02
HJO ₃	0.96	0.94	0.91	0.86	0.80	0.69	0.58	0.46	0.29	0.19	0.10	0.073	0.050
H ₂ SO ₄	0.880	0.757	0.639	0.544	0.453	0.340	0.265	0.209	0.154	0.130	0.124	0.141	0.171
NaOH	—	—	—	—	—	0.82	—	0.73	0.69	0.68	0.70	0.77	0.89
KOH	—	—	0.92	0.90	0.86	0.82	0.80	—	0.73	0.76	0.89	1.08	1.35
CsOH	—	—	—	0.92	0.88	0.83	0.80	0.76	0.74	0.78	—	—	—
Ba(OH) ₂	—	0.853	0.773	0.712	0.627	0.526	0.443	0.370	—	—	—	—	—
AgNO ₃	—	—	0.92	0.90	0.86	0.79	0.72	0.64	0.51	0.40	0.28	—	—
Al(NO ₃) ₃	—	—	—	—	—	—	0.20	0.16	0.14	0.19	0.45	1.0	1.2
BaCl ₂	0.88	—	0.77	0.72	—	0.56	0.49	0.44	0.39	0.39	0.44	—	—
											(1.8 m)		
Ba(NO ₃) ₂	0.88	0.84	0.77	0.71	0.63	0.52	0.43	0.34	—	—	—	—	—
Ba(JO ₃) ₂	0.83	0.79	0.71	0.64	0.55	—	—	—	—	—	—	—	—
CaCl ₂	0.89	0.85	0.785	0.725	0.66	0.57	0.515	0.48	0.52	0.71	—	—	—
Ca(NO ₃) ₂	0.88	0.84	0.77	0.71	0.64	0.54	0.48	0.42	0.38	0.35	0.35	0.37	0.42
CdCl ₂	0.76	0.68	0.57	0.47	0.38	0.28	0.21	0.15	0.09	0.06	—	—	—
CdJ ₂	0.76	0.65	0.49	0.38	0.28	0.17	0.11	0.068	0.038	0.025	0.018	—	—
CdSO ₄	0.73	0.64	0.50	0.40	0.31	0.21	0.17	0.11	0.67	0.045	0.035	0.036	—
CsF	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94	0.91	0.89	0.87	0.85	0.87	—	—	—
CsCl	—	—	0.92	0.90	0.86	0.79	0.75	0.69	0.60	0.54	0.49	0.48	0.47
CsBr	—	—	0.93	0.90	0.86	0.79	0.75	0.69	0.60	0.53	0.48	0.46	0.46
CsJ	—	—	—	—	—	—	0.75	0.69	0.60	0.53	0.47	0.43	—
CsNO ₃	—	—	—	—	—	—	0.73	0.65	0.52	0.42	—	—	—
CsAc*	—	—	—	—	—	—	0.79	0.77	0.76	0.80	0.95	1.15	—
CuCl ₂	0.89	0.85	0.78	0.72	0.66	0.58	0.52	0.47	0.42	0.43	0.51	0.59	—
CuSO ₄	0.74	—	0.53	0.41	0.31	0.21	0.16	0.11	0.068	0.047	—	—	—
FeCl ₂	0.89	0.86	0.80	0.75	0.70	0.62	0.58	0.55	0.59	0.67	—	—	—
In ₂ (SO ₄) ₃	—	—	—	0.142	0.092	0.054	0.035	0.022	—	—	—	—	—
KF	—	0.96	0.95	0.93	0.92	0.88	0.85	0.81	0.74	0.71	0.70	—	—
KCl	0.965	0.952	0.927	0.901	—	0.815	0.769	0.719	0.651	0.606	0.576	0.571	0.579
KBr	0.965	0.952	0.927	0.903	0.872	0.822	0.777	0.728	0.665	0.625	0.602	0.603	0.622
KJ	0.965	0.951	0.927	0.905	0.88	0.84	0.80	0.76	0.71	0.68	0.69	0.72	0.75
K ₄ Fe(CN) ₆	—	—	—	—	—	0.19	0.14	0.11	0.067	—	—	—	—
KClO ₃	0.967	0.955	0.932	0.907	0.875	0.813	0.755	—	—	—	—	—	—
K ₂ CO ₃	0.89	0.86	0.81	0.74	0.68	0.58	0.50	0.43	0.36	0.33	0.38	0.39	0.49

* Ac — обозначение ацетатной группы (CH₃COO).

Продолжение табл. 10

M	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
K ₂ SO ₄	0.89	—	0.78	0.71	0.64	0.52	0.43	0.36	—	—	—	—	—
LaCl ₃	—	—	—	—	—	0.38	0.32	0.28	0.27	0.36	—	—	—
La(NO ₃) ₃	—	—	—	0.57	0.49	0.39	0.33	0.27	—	—	—	—	—
LiCl	0.963	0.948	0.921	0.89	0.86	0.82	0.78	0.75	0.73	0.76	0.91	1.18	1.46
LiBr	0.966	0.954	0.932	0.909	0.882	0.842	0.810	0.784	0.783	0.848	1.06	1.35	—
LiJ	—	—	—	—	—	—	0.81	0.80	0.81	0.89	1.19	1.70	—
LiNO ₃	0.966	0.953	0.930	0.904	0.878	0.834	0.798	0.765	0.743	0.76	0.84	0.97	—
LiClO ₃	0.967	0.955	0.933	0.911	0.884	0.842	0.810	0.782	0.77	0.81	—	—	—
LiClO ₄	0.967	0.956	0.935	0.915	0.890	0.853	0.825	0.805	0.82	0.91	—	—	—
MgCl ₂	—	—	—	—	—	—	0.56	0.53	0.52	0.62	1.05	2.1	—
Mg(NO ₃) ₂	0.88	0.84	0.77	0.71	0.64	0.55	0.51	0.46	0.44	0.50	0.69	0.93	—
MgSO ₄	—	—	—	0.40	0.32	0.22	0.18	0.13	0.088	0.064	0.055	0.064	—
MnSO ₄	—	—	—	—	—	—	0.25	0.17	0.11	0.073	0.058	0.062	0.079
NiSO ₄	—	—	—	—	—	—	0.18	0.13	0.075	0.051	0.041	—	—
NH ₄ Cl	0.961	0.944	0.911	0.88	0.84	0.79	0.74	0.69	0.62	0.57	—	—	—
NH ₄ Br	0.964	0.949	0.901	0.87	0.83	0.78	0.73	0.68	0.62	0.57	—	—	—
NH ₄ J	0.962	0.946	0.917	0.89	0.86	0.80	0.76	0.71	0.65	0.60	—	—	—
NH ₄ NO ₃	0.959	0.942	0.912	0.88	0.84	0.78	0.73	0.66	0.56	0.47	—	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.874	0.821	0.726	0.67	0.59	0.48	0.40	0.32	0.22	0.16	—	—	—
NaF	—	—	0.93	0.90	0.87	0.81	0.75	0.69	0.62	—	—	—	—
NaCl	0.966	0.953	0.929	0.904	0.875	0.823	0.780	0.730	0.68	0.66	0.67	0.71	0.78
NaBr	0.966	0.955	0.934	0.914	0.887	0.844	0.800	0.740	0.695	0.686	0.734	0.826	0.934
NaJ	0.97	0.96	0.94	0.91	0.89	0.86	0.83	0.81	0.78	0.80	0.95	—	—
NaNO ₃	0.966	0.953	0.93	0.90	0.87	0.82	0.77	0.70	0.62	0.55	0.48	0.44	0.41
Na ₂ SO ₄	0.887	0.847	0.778	0.714	0.641	0.53	0.45	0.36	0.27	0.20	—	—	—
NaClO ₄	0.97	0.95	0.93	0.90	0.87	0.82	0.77	0.72	0.64	0.58	—	—	—
PbCl ₂	0.86	0.80	0.70	0.61	0.50	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb(NO ₃) ₂	0.88	0.84	0.76	0.69	0.60	0.46	0.37	0.27	0.17	0.11	—	—	—
RbCl	—	—	0.93	0.90	—	—	0.76	0.71	0.63	0.58	0.54	0.54	0.54
RbBr	—	—	—	—	—	—	0.76	0.70	0.63	0.58	0.53	0.52	0.51
RbJ	—	—	—	—	—	—	0.76	0.70	0.63	0.57	0.53	0.52	0.51
RbNO ₃	—	—	—	—	—	—	0.73	0.65	0.53	0.43	0.32	0.25	0.21
RbAc	—	—	—	—	—	—	0.73	0.65	0.52	0.42	—	—	—
TiCl	0.96	0.95	0.93	0.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TiNO ₃	—	—	—	—	—	0.77	0.70	0.60	—	—	—	—	—
TiClO ₄	—	—	—	—	—	0.79	0.73	0.65	0.53	—	—	—	—
TiAc	—	—	—	—	—	0.80	0.74	0.68	0.59	0.51	0.44	0.40	0.38
ZnCl ₂	0.88	0.84	0.77	0.71	0.64	0.56	0.50	0.45	0.38	0.33	—	—	—
ZnSO ₄	0.70	0.61	0.48	0.39	—	—	0.15	0.11	0.065	0.045	0.036	0.04	—

Таблица 11

Значение pH и концентрации водородных ионов некоторых кислот и оснований (Бриттон)

Электролит	$[H^+]$	pH
1 N HCl	$8.0 \cdot 10^{-1}$	0.1
0.1 N HCl	$8.5 \cdot 10^{-2}$	1.07
0.01 N HCl	$9.6 \cdot 10^{-3}$	2.02
0.001 N HCl	$9.8 \cdot 10^{-4}$	3.01
0.0001 N HCl	$9.8 \cdot 10^{-5}$	4.01
1 N CH ₃ COOH	$4.3 \cdot 10^{-3}$	2.37
0.1 N CH ₃ COOH	$1.3 \cdot 10^{-3}$	2.87
0.01 N CH ₃ COOH	$4.3 \cdot 10^{-4}$	3.37
0.001 N CH ₃ COOH	$1.3 \cdot 10^{-4}$	3.87
0.1 N H ₂ SO ₄	$5.9 \cdot 10^{-2}$	1.23
1 N NaOH	$8.9 \cdot 10^{-15}$	14.05
0.1 N NaOH	$8.5 \cdot 10^{-14}$	13.07
0.01 N NaOH	$7.6 \cdot 10^{-14}$	12.12
0.001 N NaOH	$7.4 \cdot 10^{-12}$	11.13
1 N NH ₄ OH	$1.7 \cdot 10^{-12}$	11.77
0.1 N NH ₄ OH	$5.4 \cdot 10^{-12}$	11.27
0.01 N NH ₄ OH	$1.7 \cdot 10^{-11}$	10.77
0.001 N NH ₄ OH	$5.4 \cdot 10^{-11}$	10.27

Таблица 12

Значения pH соляных растворов (Долл.)

Электролит	Концентрация	pH	°C	Наблюдатель
KCl	0.01011	6.75	20—23.4	Эдвардс и Эванс
	0.00112	6.86		
	0.000132	6.90		
	$1.3 \cdot 10^{-5}$	6.93		
Чистая вода	0	6.98		
KCl	$1.22 \cdot 10^{-6}$	7.08	25.5	Эллис и Киль
	$1.05 \cdot 10^{-5}$	6.80	25	
	$1.44 \cdot 10^{-4}$	6.45	30.5	
	$2.89 \cdot 10^{-4}$	6.29	25.5	
	$9.32 \cdot 10^{-4}$	6.31	25.5	
	$4.55 \cdot 10^{-3}$	6.10	27.5	
	$9.98 \cdot 10^{-3}$	6.12	27.5	
	0.0486	5.86	27.5	
	0.102	5.78	27.5	
Чистая вода	0.293	5.55	27.0	
		7.01	27.5	
NH ₄ Cl	0.25	5.05	18—19	Эдвардс и Эванс
	0.05	5.41		
	0.01	5.62		
NH ₄ Cl	0.1	5.42	15	Кренстон и Браун
	0.05	5.56		
	0.01	5.92		
Чистая вода	0.001	6.51		
	0	7.0 ± 0.3		
Pb(NO ₃) ₂	0.1001 M	4.28	20—20.5	Эдвардс и Эванс
	0.0101	4.89		
	0.00402	5.11		
	0.00208	5.22		
	0.000996	5.34		
Pb(NO ₃) ₂	0.1	4.17	15	Кренстон и Браун
	0.01	4.92		
	0.004	5.11		
	0.002	5.24		
	0.001	5.34		

Таблица 13

Значение pH природных вод (Бриттон)

Источник	pH	Примечание
Озеро Кава (остров Ява)	1.5	Значительное содержание H_2SO_4
Вода в черном торфе	4	Значительное содержание CO_2
Вода в коричневом болотном торфе	4.5	
Дождевая вода в открытой местности	5.9	В зависимости от содержания бикарбоната кальция и CO_2
Ручей в болотистой местности	6.4	
Источники в известковой местности	6.0—6.6	
Речная и озерная вода не известковая	6.5—7.0	
Речная и озерная вода известковая	8.0—8.4	
Маленькие пруды среди водорослей	9.6	
Морская вода (на поверхности)	8.1—8.4	Активный фотосинтез Более высокие значения в тропиках
Морская вода (в запрудах)	8.6	Активный фотосинтез
Морская вода на глубине 2000 м (Атлантический океан)	7.95	Высокое содержание H_2S
Морская вода 1000 м (Черное море)	7.26	
Вода в солончаковых почвах (Судан)	10	

Таблица 14

Значение pH при осаждении гидроксидов из разбавленных растворов (Бриттон)

Гидроксид металла	pH	Гидроксид металла	pH
Магния	10.5	Железа (закиси)	5.5
Серебра	9(?)	Меди	5.3
Марганца (закиси)	8.5—8.8	Цинка	5.2
Церия (закиси)	7.4	Урана	4.2
Ртуты	7.3	Алюминия	4.1
Кобальта	6.8	Тория	3.5
Кадмия	6.7	Олова (двухвалентного)	2(?)
Свинца	6.0	Циркония	2(?)
Бериллия	5.7	Железа	2(?)

Таблица 15

Значения pH стандартных буферных растворов

[I. Am. Chem. Soc., vol. 60 (1938)]

Раствор	pH при 25°	pH при 8°
0.05M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (фталат)	4.005	4.02
0.1N HCl	1.085	1.082
0.1M $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (тетраоксалат)	1.480	1.495
0.01N HCl + 0.09N KCl	2.075	2.075
0.1N CH_3COOH + 0.1N CH_3COONa	4.643	4.64
0.025M KH_2PO_4 + 0.025M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.855	6.835
0.05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9.180	9.070

Таблица 16

Растворимость газов в воде (α)(α — объем газа, приведенный к 0° и 760 мм давления, поглощенный единицей объема воды при соответствующей температуре)

Газ	0°	10°	15°	20°	25°	30°	50°	100°
Кислород . . .	0.049	0.038	0.034	0.031	0.028	0.026	0.021	0.017
Водород . . .	0.021	0.020	0.019	0.018	0.018	0.017	0.016	0.016
Азот	0.024	0.020	0.018	0.016	0.015	0.014	0.011	0.010
Хлор	4.61	3.095	2.635	2.260	1.985	1.77	1.204	0.000
Углекислый газ	1.713	1.194	1.019	0.878	0.759	0.665	0.044	—
Сероводород .	4.67	3.520	3.056	2.672	—	—	—	—
Аммиак . . .	1298.9	910.4	802.4	710.6	634.6	—	—	—
Сернистый ангидрид . . .	79.8	56.65	47.28	39.37	32.79	27.16	—	—
Метан	0.056	0.042	0.037	0.033	0.030	0.028	0.021	0.017
Этилен	0.226	0.162	0.139	0.122	0.108	0.098	—	—
Пропилен . . .	—	0.280	0.237	0.221	—	—	—	—
Ацетилен . . .	1.73	1.31	1.15	1.03	0.93	0.84	—	—
Воздух	0.029	0.023	0.020	0.019	0.017	0.016	0.013	0.011

Свойства окислов и шпиннелл

Таблица 17

Окисел	Уд. вес	Температура плавления °C	Температура размягчения при нагрузке, 2 кг/см ² в °C	Средний коэф. линейного расширения 0—1000°	Теплопроводность K cal/m ² °C	Уд. электр. сопротивление Ω см
Al ₂ O ₃	3.8	2050	1730	$8 \cdot 10^{-6}$	16.8(20°) 4.9(800°)	$1.2 \cdot 10^{12}$ (300°) $1.3 \cdot 10^{11}$ (500°) $3.5 \cdot 10^8$ (800°) $5 \cdot 10^7$ (20°) $5 \cdot 10^5$ (1000°)
MgO	3.7	2800	2000	$12 \cdot 10^{-6}$	—	—
MgO·Al ₂ O ₃	—	2135	1730	$8 \cdot 10^{-6}$	Очень мала	—
ZrO ₂	5.56	2700	—	$9 \cdot 10^{-6}$	Мала	$5 \cdot 10^8$ (20°) $1 \cdot 10^4$ (1000°)
BeO	3.06	2500	2150	—	—	$1 \cdot 10^{11}$ (20°) $5 \cdot 10^7$ (1000°)
ThO ₂	9.87	3000	1900—2200	—	—	Очень высокое

Таблица 18

Электросопротивление окислов

Группа	Окисел	Сопротивление, ом/см ²			Радиус катиона, Å
		при 1000°	при 500°	при 0°	
1	BeO	10^{-9}	Оч. мало	Оч. мало	0.33
	Al ₂ O ₃	10^{-7}	»	»	0.53
	MgO	10^{-8}	10^{-8}	»	0.78
2	SiO ₂	10^{-6}	10^{-6}	—	0.40
3	SnO ₂	10^{-2}	—	—	0.73
	ZnO	1	—	10^{-1}	0.79
4	TiO ₂	10^{-4}	—	—	0.66
	Li ₂ O	—	—	—	0.78
	CoO	10^{+1}	—	—	0.83
	NiO	10^{-2}	—	—	0.78
	MnO	—	—	—	0.86
	CaO	10^{-7}	10^{-2}	—	1.03
	FeO	10^{-2}	—	—	0.83
5	Fe ₃ O ₄	10^{-1}	10^{-4}	—	0.67
	Оксиды редких земель	—	—	—	1—1.18
	CeO ₂	10^{-2}	—	—	1.01
	Cr ₂ O ₃	10^{-1}	10^{-2}	10^{-4}	0.64
	Cu ₂ O	10^{+1}	10^{-1}	—	0.96
	CuO	10^{+1}	10^{-2}	10^{-6}	—

Таблица 19

Температура плавления важнейших окислов,
сульфидов и эвтектик

Оксид	Температура плавления °C	Оксид	Температура плавления °C	Оксид	Температура плавления °C
Na_2O_2	610	Fe_2O_3	1565	MnS	1620
K_2O_3	340	Fe_3O_4	1527	FeS	1197
BeO	2530	FeO	1377	CoS	>1100
MgO	2800	CoO	1810	NiS	787
CaO	2572	NiO	1990	Cu_2S	1130
SrO_2	2430	Cu_2O	>1230	AgS	~ 840
B	1923	CuO	1148	ZnS	>1800
B_2O_3	294	ZnO	2000	CdS	1750
Al_2O_3	2050	Ga_2O_3	1740	HgS	~1450
SiO_2	1710	SnO_2	1960	SnS	880
TiO_2	1825	PbO	870	PbS	1112
ZrO_2	2680	Na_2S	978	As_2S_3	305
GeO_2	2600	Na_2S_2	445	Sb_2S_3	550
ThO_2	3050	K_2S	471	BiS	685
V_2O_3	1970	Al_2S_3	1100	Fe—FeS	985
Cr_2O_3	2245	SiS_2	1090	Ni—NiS	645
MnO_2	795	La_2S_3	>2100	FeO—FeS	940
WO_3	1473	Ce_2S_3	>2000	MnO—MnS	1350
UO_2	2176	ThS_2	1925	FeS—MnS	1181
MnO	1785	MoS_2	1185		

Таблица 20

Свойства огнеупоров

Огнеупор	Состав	Тем- пера- тура плав- ления °С	Тем- пера- тура раз- мягче- ния	Электро- сопро- тивление при 1200° Ω/см ²	Тепло- провод- ность при 1000° К cal/m ² °С	Терми- ческое расшире- ние при 1000° %	Объем- ный вес, г/см ³	Пори- стость %
Кислый шамот	25% Al ₂ O ₃ 70% SiO ₂	1630	1370	6·10 ³	1.1	0.9	1.95	22
Шамот	34% Al ₂ O ₃ 60% SiO ₂	1690	1340	4·10 ³	1.0	0.8	1.9	22
Высокока- чественный шамот	41% Al ₂ O ₃ 56% SiO ₂	1730	1400	4·10 ³	1.0	0.7	1.95	18
Силиманит	65% Al ₂ O ₃ 32% SiO ₂ 1% Fe ₂ O ₃	1850	1620	50·10 ³	1.3	0.5	2.2	24
Корунд	93% Al ₂ O ₃	1920	1630	10·10 ³	1.7	0.8	3.0	24
Силикатный кирпич (дишас)	96% SiO ₂ 2% CaO	1730	1690	14·10 ³	1.3	1.3	1.9	20
Магнезито- вый кирпич	86% Mg 3% SiO ₂ 6% Fe ₂ O ₃ 4% CaO	2000	1650	190·10 ³	3.5	1.3	2.9	20
Кремнекар- бидный кирпич	— 85% SiC	2000	1700	0.6·10 ³	9.3	0.4	2.55	20

Таблица 21

Некоторые замазки, применяющиеся для защиты частей образцов

1. Каучуковая замазка	
Каучук натур. 28%	(сплавляются в фарфоровой чашке при осторожном нагреве)
Парафин чистый 72%	
2. Битумная замазка	
Битум чистый 50%	(сплавляются при осторожном нагреве)
Парафин чистый 50%	
3. Менделеевская замазка	
Канифоль 100 вес. г	(очень мелкая, хорошо просеянная)
Воск пчелиный 25 вес. г	
Мумия 40 " "	
Льняная олифа 0,1—1	
4. Канифолевая замазка	
Канифоль 50%	
Парафин 50%	
5. Восковая замазка	
Воск пчелиный чистый 40—70%	(соотношение зависит от требуемой твердости замазки)
Парафин чистый 30—60%	
6. Чистый красный сургуч	
7. Хлоркаучуковая замазка	
22% раствора хлоркаучука	(очень хорошо измельченный)
в пиробензоле 60—70%	
асбестит 40—30%	

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие	3

Часть первая

ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Введение	7
§ 1. Классификация коррозии	7
§ 2. Литература по коррозии	10
<i>Глава I. Химическая коррозия и учение о защитной пленке</i>	<i>12</i>
§ 1. Химическая коррозия	12
§ 2. Скорость процесса химической коррозии	14
§ 3. Защитные пленки	24
<i>Глава II. Основы теории электрохимической коррозии</i>	<i>28</i>
§ 1. Понятие о микрогальванических элементах	28
§ 2. Некоторые выводы из теории металлического состояния и теории раст- воров электролитов	31
§ 3. Схема коррозионного процесса	37
§ 4. Поляризация	42
§ 5. Вгноричные процессы и образования пленок продуктов коррозии	45
§ 6. Классификация коррозионных элементов; реальность микроэлементов	48
<i>Глава III. Электродные потенциалы</i>	<i>52</i>
§ 1. Обратимые и необратимые электродные потенциалы	52
§ 2. Механизм возникновения электродного потенциала	54
§ 3. Необратимые потенциалы электродов 1-го и 2-го рода	59
§ 4. Факторы, влияющие на электродный потенциал	62
§ 5. Потенциалы работающего анода и катода	69
§ 6. Изменение потенциала в цепи между работающими электродами	77
§ 7. Потенциал сложного электрода	81
§ 8. Потенциалы сложных электродов типа пленка пора	87
§ 9. Электродные потенциалы твердых растворов и интерметаллических сое- динений	92
<i>Глава IV. Процессы электрохимической коррозии</i>	<i>104</i>
§ 1. Потенциал водородного и кислородного электрода	104
§ 2. Перенапряжение водорода	106
§ 3. Диаграмма Эванса для реальных процессов	116
§ 4. Электрохимическая пара с водородной деполяризацией	119
§ 5. Электрохимическая пара с кислородной деполяризацией	129
§ 6. Теория микроэлементов	135
§ 7. Дифференц-эффект	143
§ 8. Электрохимические пары дифференциальной аэрации	145
§ 9. Коррозионные процессы в пленке влаги	148
§ 10. Атмосферная коррозия	150

Глава V. Факторы коррозии	157
А. Внешние факторы	157
§ 1. Влияние pH на скорость коррозии	157
§ 2. Действие ингибиторов в растворе	160
§ 3. Действие стимуляторов в растворе	164
§ 4. Влияние концентрации нейтральных солей	165
§ 5. Влияние скорости движения	166
§ 6. Влияние температуры	167
§ 7. Коррозия блуждающими токами	169
Б. Внутренние факторы	172
§ 8. Периодическая система и химическая стойкость металлов	172
§ 9. Влияние внутренних напряжений и деформаций	175
§ 10. Коррозионная усталость	178
§ 11. Влияние состояния поверхности	182
§ 12. Структура металла и химическая стойкость	183

Глава VI. Скорость и распределение коррозии	192
§ 1. Кинетика коррозионных процессов	192
§ 2. Пассивность	196
§ 3. Многоэлектродные системы	203
§ 4. Многоэлектродные полностью поляризованные системы	205
§ 5. Многоэлектродные неполяризованные системы	208
§ 6. Теория интеркристаллитной коррозии	218
§ 7. Теория положительного дифференци-эффекта	222

Часть вторая

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Глава VII. Показатели коррозии	229
§ 1. Классификация методов испытания	229
§ 2. Качественные методы оценки и выражения коррозии	240
§ 3. Количественные методы измерения и выражения коррозии	250

Глава VIII. Лабораторные методы	269
§ 1. Образец	269
§ 2. Метод испытания в открытом сосуде и его развитие	273
§ 3. Метод испытания в потоке жидкости	281
§ 4. Метод влажной камеры	283
§ 5. Объемные методы	289
§ 6. Испытания образцов в напряженном состоянии	293
§ 7. Некоторые специальные методы	297
§ 8. Методы определения газовой коррозии	307
§ 9. Обработка результатов коррозионных испытаний	316

Глава IX. Электрохимические методы	327
§ 1. Измерение электродных потенциалов	327
§ 2. Исследование работающего коррозионного элемента	343
§ 3. Некоторые специальные методы	348

Глава X. Методы испытания в естественных условиях и испытания в натуру	362
§ 1. Испытания в атмосфере	362
§ 2. Испытания в море	370
§ 3. Испытания в почве	374
§ 4. Испытания в заводской аппаратуре	382
§ 5. Испытания в натуру	383

Приложение	388

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

<i>Страница</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
19	Фиг. 9		Стрелка под абсциссой фигуры должна быть по- вернута в обратную сто- рону
21	4 св.	$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$	$2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$
34	26 стр.	большей,	большей 1,
47	6 св.	2OH^-	2OH_1^-
72	Подпись к фиг. 64	иона в металле	иона металла
110	18 стр.	Эрдей, Груц	Эрдей-Груц
122	7 "	$\epsilon_A \geq \epsilon_H$	$\epsilon_A \leq \epsilon_H$
189	15 св.	$\text{C}_2\text{H}_6\text{J}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$
409 и	Табл.	$\text{cal}/m^4^\circ\text{C}$	$\text{Cal}/m^h^\circ\text{C}$
411	17, 20		

*Печатается по постановлению Ре-
дакционно-издательского совета
АН СССР № 2050*

Технический редактор Е. Силкина

Подписано к печати 16/X 1945 г.
А22294. Печ. л. 26. Уч.-изд. л. 42.
Тираж 5 000 экз. Заказ № 4067.

1-я Образцовая тип. треста „Поли-
графкнига“ Огиза при СНК РСФСР.
Москва, Валуевская, 28.