



ИТОГИ
НАУКИ
И ТЕХНИКИ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ

ТОМ 8



Москва 1981

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ

(Соответствует рубрике 81.33 Рубрикатора ГАСНТИ)

Том 8

Научный редактор
академик Я. М. Колотыркин

Серия издается с 1971 г.



МОСКВА 1981

Главный редактор информационных изданий ВИНТИ
профессор *А. И. Михайлов*

Главный редактор серии
докт. хим. наук *В. В. Бондарь*

ВЫПУСКИ И ТОМА СЕРИИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАНЕЕ:

Коррозия и защита от коррозии. (Том 1). М., 1971	М., 1975	Коррозия и защита от коррозии. Том 5. М., 1976
Коррозия и защита от коррозии. Том 2. М., 1973	М., 1978	Коррозия и защита от коррозии. Том 6. М., 1978
Коррозия и защита от коррозии. Том 3. М., 1974	М., 1978	Коррозия и защита от коррозии. Том 7. М., 1978
Коррозия и защита от коррозии. Том 4.		

УДК 620.193/197:669

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛОРОДА ДЛЯ ЗАЩИТЫ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ОТ КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович, А. И. Касперович

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1960 году Колотыркиным и сотр. [1] был предложен метод защиты сталей от коррозии в воде при высоких температурах с помощью кислорода. Несмотря на подробное рассмотрение авторами широкого круга вопросов, связанных с возможным применением этого метода для предотвращения коррозии конструкционных материалов в условиях работы энергетических установок, прошло много времени, прежде чем кислородная защита была практически осуществлена. Режим с дозированием кислорода в воду начал применяться в ФРГ в 1968 году (в Гамбургской энергосистеме) и в Советском Союзе в 1974 году (на Конаковской ГРЭС).

Большой разрыв между возникновением научной идеи и ее практической реализацией был вызван двумя причинами. Одна из них заключалась в сложившемся за многие годы убеждении специалистов в том, что кислород является агрессивным коррозионным агентом (основной метод борьбы с коррозией в воде длительное время был основан на деаэрации воды). Так что существовал определенный психологический барьер, препятствовавший осуществлению новой идеи. Другая причина состояла в недостаточном использовании большинством коррозионистов, работавших в области энергетики, электрохимических подходов. В то же время именно такой подход не только позволил предложить метод кислородной защиты, но и был необходимым условием правильности применения метода, а также его дальнейшего развития и определения и расширения областей применения.

Недостаток, связанный с недооценкой значения электрохимической науки как фактора, определяющего перспективы кислородной защиты, в известной мере является тормозом оптимизации.

ции этого метода и в настоящее время. Это, в частности, относится к проблеме возможной замены кислорода на перекись водорода. Такая замена была осуществлена специалистами ФРГ, которые с учетом возможности разложения перекиси рассматривали ее введение в воду как удобный способ дозирования кислорода. Перекись водорода применяется в настоящее время и в нашей стране — для защиты отдельных узлов ряда отечественных электростанций. Однако при решении вопроса о том, какой из окислителей (кислород или перекись водорода) и по каким причинам целесообразно применять в тех или иных условиях, электрохимический аспект проблемы практически не принимается во внимание. Тем же недостатком страдают и другие работы (как практического, так и теоретического характера), связанные с кислородной защитой. Поскольку для правильной постановки и решения любой коррозионной проблемы необходимо, в первую очередь, использовать электрохимические подходы, в настоящей работе с целью восполнения указанного пробела с позиций электрохимической кинетики рассматриваются теоретические основы метода защиты металлов от коррозии с помощью кислорода. С учетом перспективности метода для противокоррозионной защиты работающего в воде оборудования электростанций также анализируются существующие водные режимы для энергетических систем, основанные на введении в воду кислорода или перекиси водорода. Этому предшествует описание специфических особенностей схем тепловых и атомных электростанций, определяющих требования к противокоррозионной защите их оборудования, а также (для сравнения) приводятся другие водные режимы, обеспечивающие низкую скорость коррозии металлических конструкций в энергетике. Специальное внимание уделяется анализу существующих взглядов на механизм действия кислорода и перекиси водорода на коррозионную стойкость металлических материалов в условиях эксплуатации энергетических установок. В заключение рассматриваются экономические аспекты и наиболее перспективные направления дальнейшего развития метода.

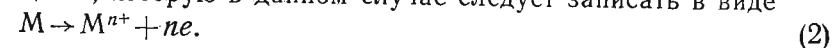
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА КИСЛОРОДНОЙ ЗАЩИТЫ

Идея о возможности применения кислорода для защиты металлов от коррозии [1] возникла как логическое следствие развитой теории растворения и пассивации металлов [2—5]. Согласно этой теории, скорость растворения металла (как процесса электрохимической природы) является функцией потенциала, причем зависимость между скоростью растворения и потенциалом в различных областях значений последнего неодинакова. При потенциалах, при которых на металле отсутствуют пассиви-

рующие слои, то есть металл находится в активном состоянии, скорость его растворения i_a экспоненциально возрастает при смещении потенциала ϕ в положительном направлении:

$$i_a = k_a \exp(\alpha \phi n_a F / RT), \quad (1)$$

где k_a — константа скорости реакции, α — коэффициент переноса и n_a — число электронов, участвующих в замедленной стадии процесса, которую в данном случае следует записать в виде



Из уравнения (1) вытекает линейная зависимость между ϕ и $\lg i_a$, известная под названием тафелевской. В области тафелевской зависимости скорости растворения металла устойчивы: при постоянных значениях потенциала они не меняются во времени.

Для металлов, способных пассивироваться, тафелевские прямые характеризуют электрохимическое поведение металла лишь в определенной области потенциалов. По достижении некоторого достаточно положительного значения потенциала (потенциала пассивации $\phi_{пас}$), когда становится возможным образование на поверхности металла адсорбционных или фазовых слоев, препятствующих растворению, закономерное возрастание скорости растворения с потенциалом нарушается. В этом случае при переходе от одного значения потенциала к другому, более положительному, скорость растворения сначала резко возрастает, а затем начинает сравнительно медленно снижаться, стремясь к устойчивому значению, характерному для растворения металла при заданном потенциале в стационарных условиях. Для большинства пассивирующихся металлов устойчивая скорость растворения в пассивном состоянии не зависит (или лишь слабо зависит) от потенциала. Область потенциалов независимости i_a от ϕ (характеризующая пассивное состояние металла) также ограничена: при достижении таких положительных потенциалов, при которых становится возможным нарушение пассивирующих слоев на металле (вследствие воздействия некоторых агрессивных частиц, например, галоидных ионов, или за счет растворения металла с образованием его ионов повышенной степени окисления), скорость растворения металла при сдвиге потенциала в положительном направлении снова начинает закономерно возрастать. Это — область перепассивации (если образуются ионы высокой степени окисления) или питтингообразования (если рост тока связан с частичным разрушением пассивирующей пленки с образованием питтингов).

Между областями потенциалов, отвечающими нахождению металла соответственно в активном и в пассивном состояниях, существует переходная область, для которой характерно закономерное снижение устойчивой скорости растворения по мере смещения потенциала в положительном направлении.

Рассмотренная зависимость скорости растворения металла от потенциала схематически представлена на рис. 1. Эта зави-

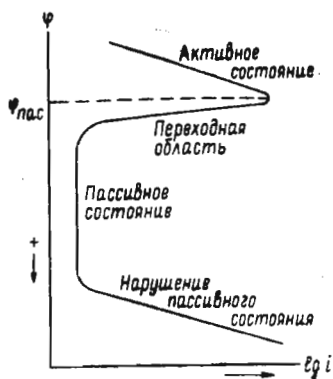


Рис. 1. Схематическая зависимость скорости растворения металла от потенциала

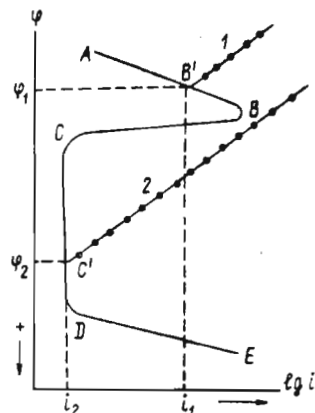


Рис. 2. Схематические анодная (ABCDE) и катодные (1, 2) поляризационные кривые для различных концентраций с депольаризатора ($c_1 < c_2$)

симость, согласно [2—6], является важнейшей характеристикой коррозионного поведения металла, позволяющей предсказывать пути повышения его стойкости.

2.1. Самопассивация как способ повышения коррозионной стойкости металла

Описанная выше зависимость скорости растворения металла от потенциала может быть экспериментально установлена путем анодной поляризации металла в потенциостатических условиях и определения устойчивых во времени значений плотности анодного тока (то есть скоростей растворения) для всех заданных значений потенциала. Чтобы из полученной таким образом зависимости извлечь информацию о скорости коррозии металла в тех или иных условиях, необходимо принять во внимание зависимость от потенциала скорости i_k катодной депольаризирующей реакции, например, реакции выделения водорода



Такая зависимость дается выражением

$$i_k = k_k a_{\text{H}^+} \exp(-\beta \varphi n_k F / RT), \quad (4)$$

где a — активность депольаризатора (в данном случае ионов H^+), β — коэффициент переноса и n_k — число электронов, участвующих в реакции (для реакции (3) $n_k = 1$).

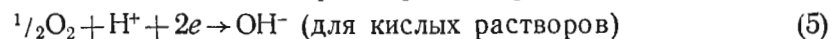
Описываемая уравнением (4) зависимость i_k от φ схематически дана на рис. 2 (кривые 1 и 2) в сочетании с основной харак-

теристикой анодного поведения металла. Кривая 1 на рис. 2, соответствующая активности a_1 депольаризатора, пересекается с анодной кривой ABCDE в точке B', показывая, что при этой активности депольаризатора на металле устанавливается потенциал φ_1 и металл корродирует со скоростью i_1 , находясь в активном состоянии.

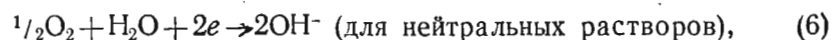
Из представленной схемы легко видеть, что для самопроизвольного (без тока) перехода металла в пассивное состояние необходимо, чтобы катодная кривая переместилась из положения 1 по крайней мере в положение 2. Характерной особенностью такого положения катодной кривой является то, что скорость катодной реакции восстановления депольаризатора при потенциале пассивации превышает максимальную плотность анодного тока (критический ток пассивации i_{kp}). Если такое условие будет выполнено, катодная и анодная кривые пересекутся в точке c', лежащей в пассивной области. На металле установится потенциал φ_2 , и скорость коррозии резко упадет (до значения i_2): металл самопроизвольно (в отсутствие тока) перейдет в пассивное состояние.

Простейшим способом смещения катодной кривой восстановления депольаризатора из положения 1 в положение 2 является повышение активности (концентрации) депольаризатора в растворе до величины, превышающей некоторое критическое значение. В соответствии с теорией [2—6], именно на этом и может быть основан один из способов повышения коррозионной стойкости металла, предусматривающий самопроизвольный переход металла в пассивное состояние (самопассивацию).

При коррозии с кислородной депольаризацией, то есть в условиях, когда электроны, освобождающиеся в анодной реакции (2) растворения металла, используются в катодной реакции восстановления находящегося в растворе кислорода



или



самопассивацию металла можно обеспечить, повысив до определенного значения концентрацию кислорода в растворе. На это впервые было указано Колотыркиным в работе [2, с. 1999]: «...уменьшение скорости коррозии может быть достигнуто за счет введения в раствор окислителя, способного восстанавливаться на поверхности корродирующего металла в соответствующем интервале потенциалов. Таким окислителем может быть молекулярный кислород, реакция восстановления которого до иона гидроксила, сопровождающаяся уменьшением отрицательного заряда металлической поверхности, неизбежно должна приводить к сдвигу потенциала в желательном направлении. Величи-

на потенциала самопроизвольно растворяющегося металла может регулироваться в этом случае изменением концентрации молекулярного кислорода в растворе электролита».

2.2. О влиянии различных факторов на основную характеристику коррозионного поведения металла

До сих пор, говоря об основной характеристике коррозионного поведения металла, мы ограничивались рассмотрением ее общего вида и не касались вопроса о том, зависят ли (и если зависят, то как) скорости растворения металла в той или иной области потенциалов от различных параметров. В то же время вопрос этот, естественно, имеет принципиальное значение для выбора способа защиты металла от коррозии и оценки эффективности выбранного метода, в том числе метода самопассивации. В связи с этим следует прежде всего подчеркнуть, что, являясь характеристиками коррозионно-электрохимического поведения металлов, зависимости скоростей их растворения от потенциала

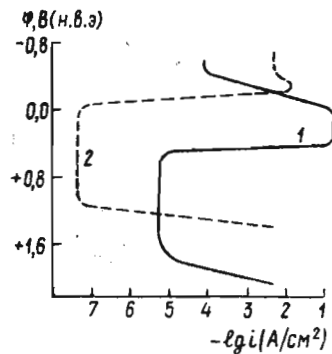


Рис. 3. Зависимости скорости растворения железа (1) и хрома (2) от потенциала в 1 н. H_2SO_4

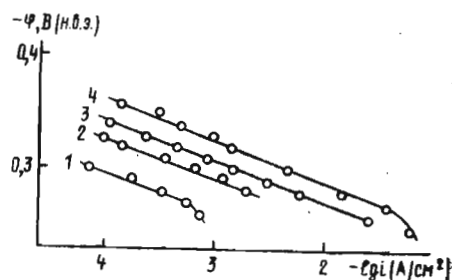


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые для железа в растворах $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ при pH 3,2 и различных суммарных концентрациях сульфата, н.: 1— 10^{-2} , 2— 10^{-2} , 3— 10^{-1} и 4—1,0

существенно различны для металлов и сплавов различной природы [7], на чем, собственно, и основана сама идея об использовании этих зависимостей. Так, на рис. 3 [8] сопоставлены рассматриваемые характеристики для железа и хрома при их растворении в 1 н. серной кислоте. Из рис. 3 видно, что природа металла существенно влияет на перенапряжение активного анодного растворения и на способность металла пассивироваться и сохранять пассивное состояние.

Как было показано в специальных исследованиях [9, 10], зависимости скорости растворения металла от потенциала могут

меняться и с изменением состава раствора — природы и концентрации анионов электролита и содержащихся в нем ингибиторов, pH среды, природы растворителя. В качестве примера на рис. 4 приведены зависимости скорости растворения железа в сернокислых растворах в области потенциалов, в которой этот металл находится в активном состоянии, от содержания сульфата (при постоянной кислотности раствора) [11]. Рис. 4 иллюстрирует ускорение активного растворения железа под действием анионов сульфата, связанное с непосредственным участием этих анионов в лимитирующих стадиях процесса растворения. Аналогичным образом могут влиять на растворение металлов и другие анионы, а также молекулы растворителя [11].

Об изменении зависимости скорости активного растворения металла от потенциала вследствие изменения состава раствора можно судить и по данным рис. 5 [12], который наглядно показывает возможность торможения процесса при постоянном потенциале за счет введения в раствор ингибирующей добавки. Изменение анионного состава раствора может привести и к изменению пассивационных свойств металла, как это видно, например, из данных рис. 6 [13].

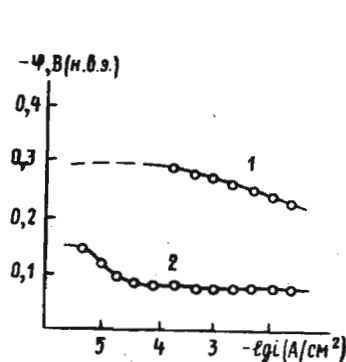


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые для железа: 1 — в 0,5 н. H_2SO_4 и 2 — в том же растворе с добавкой $5,5 \cdot 10^{-2}$ н. KJ

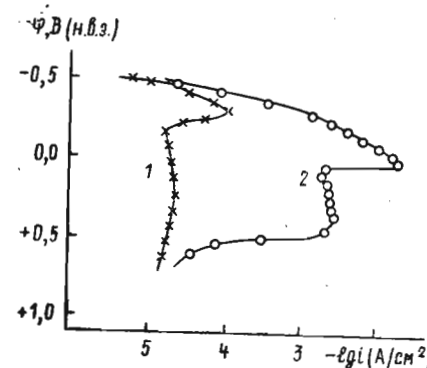


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые для железа в боратном растворе при pH 7,4: 1 — без добавок и 2 — в присутствии 1 н. Na_2SO_4

Влияние тех или иных факторов на основную характеристику коррозионного поведения металла обычно проявляется лишь в определенной области потенциалов. Поскольку к настоящему времени наука располагает достаточной информацией о причинах подобного влияния, оно, как правило, поддается учету. В результате изменение зависимости скорости растворения металла от потенциала с изменением условий протекания процесса в общем случае может быть предсказано, что делает возможным практическое использование подобных зависимостей.

2.3. О влиянии окислителей на коррозионное поведение металлов

Для определения условий, при которых кислород может выступать в роли агента, приводящего к самопассивации металла, необходимо не только знать кинетические особенности реакций (5) и (6) его катодного восстановления (подробно изученные, в первую очередь, в работах Томашова [14, 15]), но и располагать информацией о влиянии кислорода на кинетику собственно анодного процесса растворения металла (реакция (2)). Последний вопрос оказался не простым и длительное время был предметом дискуссии, касавшейся роли окислителей в процессах растворения металлов.

Основанием для дискуссии послужили установленные опытные факты, согласно которым окислители (в том числе кислород), обычно усиливающие коррозию металлов [16—18], в определенных условиях вызывали ее замедление (например, коррозия железа в воде подавлялась в присутствии ионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} [19]). Было установлено, что характер действия окислителей зависит, в первую очередь, от их концентрации в растворе. В большинстве случаев для выполнения окислителем защитных функций было необходимо, чтобы его концентрация в растворе превышала некоторую критическую величину [20, 21]; при содержании окислителя в растворе в концентрации ниже критической окислитель оказывал на коррозию не тормозящее, а ускоряющее действие, что проявлялось в увеличении скорости процесса с ростом концентрации окислительной добавки [19, 22].

Было установлено также, что количественные закономерности влияния окислителей на коррозионную стойкость металла зависят от природы окислителя, природы металла и состава агрессивной среды. Эти характеристики влияют, в свою очередь, на критическую концентрацию окислителя, требуемую для проявления окислителем свойств замедлителя [21, 23, 24]. Они влияют также и на степень защиты металла от коррозии.

Широко распространенной в свое время точкой зрения, на основе которой делались попытки объяснить всю совокупность описанных выше экспериментальных данных, было представление о том, что роль окислителей не ограничивается их чисто деполяризующим действием. Предполагалось, что окислители могут оказывать на металл и некоторое побочное действие, приводящее к появлению дополнительного тормозящего эффекта. Вопрос о механизме влияния окислителей на растворение металлов и явился главным предметом упомянутой выше дискуссии.

Исходя из предположения, что окислители проявляют некоторые специфические свойства, ряд исследователей считали, что окислители могут ликвидировать дефекты пассивирующей пленки, находящейся на поверхности металла, за счет осаждения в них продуктов восстановления окислителя. Так, согласно [25],

тормозящее действие хромата на коррозию железа в нейтральном растворе связано с тем, что в отсутствие окислителя пассивирующая пленка на металле, состоящая из окисла железа, имеет поры. При наличии в растворе хромата в порах пленки образуется окисел хрома (Cr_2O_3), который и повышает ее защитные свойства. Аналогичная точка зрения принимается и в работах [26—28], посвященных исследованию кинетики растворения стали в хроматсодержащих средах. В этих работах предполагается, что защитные свойства хромата связаны с образованием на стали смешанных окислов железа и хрома, обладающих улучшенными пассивационными характеристиками. Близких взглядов придерживаются и авторы работы [29] при объяснении защитного действия органических хроматов на коррозию стали, алюминия, меди, кадмия, цинка. Авторы [30, 31] полагают, что природа пассивирующей пленки в присутствии окислителя может и не измениться, но изменяется (повышается) степень ее сплошности. Такие взгляды авторы развивают применительно к торможению растворения железа под действием анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и NO_2^- .

К представлению о проявлении окислителями некоторых специфических свойств исследователи прибегали и при толковании данных по влиянию на коррозионную стойкость металлов молекулярного кислорода. Так, в работе [32] установлено, что с ростом концентрации кислорода в дистиллированной воде скорость коррозии мягкой стали сначала возрастает, а затем снижается. Для объяснения такой зависимости авторы [32] предположили, что при низких концентрациях кислорода он полностью катодно восстанавливается на металле, то есть действует как простой деполяризатор. В этих условиях с ростом концентрации кислорода скорость коррозии стали возрастает. При высоком содержании кислорода в воде часть его расходуется на адсорбцию, приводящую к пассивации металла (и только часть катодно восстанавливается), с чем и связано снижение скорости коррозии.

Под влиянием изложенных работ, а также других, основывавшихся на близких взглядах, в науке сложилось представление о невозможности толкования защитного действия окислителей на коррозию металлов без учета их специфических особенностей.

Такая точка зрения была подвергнута критике в работах Колтыркина [2, 33], в которых на основе новых развитых представлений о механизме пассивации и растворения металлов в пассивном состоянии был найден новый подход и к пониманию роли окислителей в процессе коррозии металлов. Из этих представлений вытекало, что для описания коррозионного поведения металлов в присутствии окислителей нет необходимости обязательно приписывать им особые пассивирующие свойства, то есть предполагать прямое участие окислителей в образовании пассивирующих пленок на металлах; достаточно предположить, что окислитель действует как простой деполяризатор, полностью

расходясь в реакции катодного восстановления. Всестороннее рассмотрение такой точки зрения имело принципиальное значение. Ее подтверждение означало бы, что толковать коррозионное поведение металла можно на основе единых представлений (об определяющей роли потенциала), независимо от того, поддерживается ли потенциал растворяющегося металла поляризацией электрода внешним анодным током или за счет сопряженно протекающей катодной реакции восстановления окислителя. А это, в свою очередь, открывало путь сознательному регулированию коррозионной стойкости металлов с помощью окислителей, основанному на использовании основных характеристик коррозионного поведения металлов, полученных методом электрохимических измерений.

2.4. Роль окислителей как простых деполяризаторов при коррозии металлов

Первые свидетельства того, что поддерживать пассивное состояние металла можно как путем пропускания через него анодного тока, так и введением в раствор окислителя, были получены в работе [33]. В этой работе анодная поляризационная кривая, измеренная на стали 1X18H12T в сернокислом растворе, использовалась для толкования результатов прямого определения скоростей коррозии этой стали в том же растворе с добавками молекулярного кислорода или ионов трехвалентного железа. Скорости коррозии стали в присутствии как того, так и другого окислителя имели крайне низкие значения, свидетельствующие о том, что сталь в их присутствии перешла в пассивное состояние. Сопоставление одновременно измеренных потенциалов коррозии стали в растворах обоих составов с анодной поляризационной кривой для растворения стали в отсутствие окислителей показало, что эти потенциалы действительно соответствуют области пассивного состояния стали.

Сделанный на основе этих результатов вывод об отсутствии принципиального различия между анодной (за счет пропускания анодного тока) и химической* (за счет введения окислителей) пассивацией, проанализированный в последующих работах Колотыркина [35—37], был количественно подтвержден в работе [34]. Анодную поляризационную кривую для стали X22T в 0,1 н. деаэрированном растворе серной кислоты, полученную в широкой области потенциалов, сравнивали с независимо определенной скоростью коррозии стали (в отсутствие тока) в том же растворе, насыщенном воздухом (скорость коррозии определялась с помощью фотоколориметрического анализа раствора после растворения стали на железо и хром). В присутствии ки-

* Под химической пассивацией понимают самопассивацию в отсутствие внешнего тока, вызванную введением химического агента — окислителя.

слорода скорость коррозии оказалась равной $2,5 \cdot 10^{-6}$ А/см², а потенциал коррозии +0,74 В (по н. в. э.). Определенная по поляризационной кривой при этом потенциале скорость растворения имела практически то же значение (рис. 7). Авторы рассматривали полученный результат как подтверждение того, что действие пассиваторов типа окислителей не обязательно должно быть связано с их прямым участием в образовании пассивирующего слоя на металле, и подчеркивали, что такое заключение может быть распространено на окислители различной природы.

Всестороннее исследование механизма действия окислителей на кинетику растворения металлов было предпринято Бунэ и Колотыркиным [38], которые систематически изучили коррозионно-электрохимическое поведение никеля в широкой области потенциалов в растворах, содержащих окислители самой различной природы и различных концентраций. Авторы [38] применили методы определения убыли массы никеля в результате коррозии и фотоколориметрического анализа раствора после коррозионного испытания на содержание в нем ионов никеля. Такими методами были определены значения скорости коррозии никеля $i_{кор}$ в серной кислоте без добавок и в присутствии различных количеств ряда окислителей — Fe^{3+} , Ce^{4+} , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2 и O_2 . Для каждого раствора, кроме того, были измерены потенциалы коррозии $\Phi_{кор}$ никеля. Полученная в результате этих измерений зависимость $i_{кор} - \Phi_{кор}$ представлена на рис. 8. Там же приведена анодная поляризационная кривая, измеренная на никеле в серной кислоте без добавок.

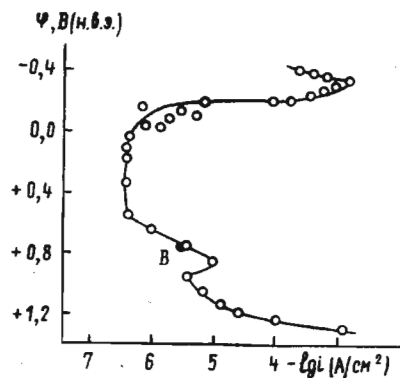


Рис. 7. Анодная поляризационная кривая для стали X22T в 0,1 н. деаэрированном растворе H_2SO_4 и колориметрически определенные скорость коррозии ($i_{кор}^{O_2}$) и потенциал коррозии ($\Phi_{кор}^{O_2}$) стали в том же растворе, насыщенном воздухом (точка B)

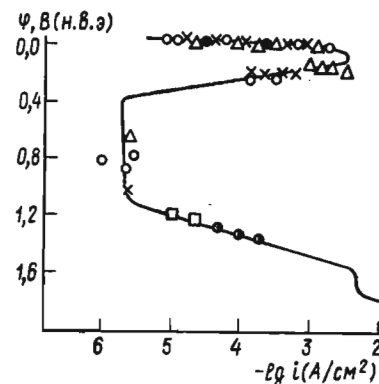


Рис. 8. Анодная поляризационная кривая, полученная на никеле в 1 н. H_2SO_4 (сплошные линии), и точки $\Phi_{кор} - i_{кор}$, аналитически полученные в том же растворе с добавками:

(—) $Fe_2(SO_4)_3$, × — Cr_2O_7 , △ — H_2O_2 , □ — $KMnO_4$, ○ — $Ce(SO_4)_2$ и ● — O_2

Как видно из рис. 8, результаты поляризационных и аналитических измерений хорошо совпадают друг с другом. На основании этих данных сделан вывод, что зависимость скорости коррозии никеля от концентрации и природы окислителя действительно полностью обусловлена зависимостью от этих параметров электродного потенциала металла и что, следовательно, ответ на вопрос о функциях окислителя в тех или иных условиях необходимо искать, в первую очередь, с учетом влияния этих условий на потенциал коррозии. Полученные результаты послужили основанием и для вывода о том, что для объяснения влияния окислителей на коррозионное поведение металлов нет необходимости во всех случаях приписывать им особые свойства, в частности, обеспечивающие возможность прямого участия окислителей в образовании пассивирующих слоев.

С указанным выводом согласовывался и следующий полученный в работе [38] результат. Было установлено, что с ростом концентрации окислителя скорость коррозии никеля сначала возрастает, а затем, по достижении некоторой критической концентрации никеля, резко снижается. Дальнейшее увеличение концентрации окислителя, как правило, не приводит к заметному изменению скорости коррозии. Аналогичная зависимость наблюдалась и между концентрацией окислителя и потенциалом коррозии. Существенно при этом, что $\varphi_{кор}$ и $i_{кор}$, соответствующие критической концентрации окислителя, совпали со значениями $\varphi_{пас}$ и $i_{крит}$, найденными по поляризационной кривой для никеля в растворе без окислителя.

Приведенные данные показывают, что как при анодной, так и при химической пассивации для перехода никеля в пассивное состояние требуется достижение одного и того же потенциала и что величина тока при этом потенциале не зависит от того, поддерживается ли потенциал за счет поляризации металла внешним током или за счет введения в раствор окислителя.

В пользу развитых представлений свидетельствуют и полученные в работе [38] результаты визуального наблюдения за поверхностью никеля в процессе коррозии. Вид поверхности сильно зависел от величины электродного потенциала, но совершенно не зависел от того, проводился ли опыт при данном потенциале в присутствии или в отсутствие окислительной добавки.

Близкие к изложенным выше развитым Колотыржинским подходы были впоследствии использованы и в работе [39] при исследовании влияния различных окислительных добавок на поведение нержавеющей стали и титана в кислых растворах. В этой работе также было сделано заключение, что варьирование состава раствора по окислительным добавкам не сопровождается изменением скоростей растворения металла при постоянных значениях потенциала.

Аналогичный вывод был сделан в работе [40] при изучении кинетики растворения нержавеющей стали в серной кислоте, содержащей H_2O_2 , CrO_3 , Ce^{4+} и другие окислители.

Об отсутствии принципиального различия между анодной и химической пассивацией свидетельствуют и результаты, полученные при исследовании влияния перекиси водорода на коррозионную стойкость железа в нейтральных боратных и боратно-фосфатных растворах (рис. 9) [41]. По данным [42, 43], от присутствия H_2O_2 (вплоть до 0,1 н. концентрации этого окислителя) не зависят и скорости растворения железа в активной области в 0,1 н. серной кислоте.

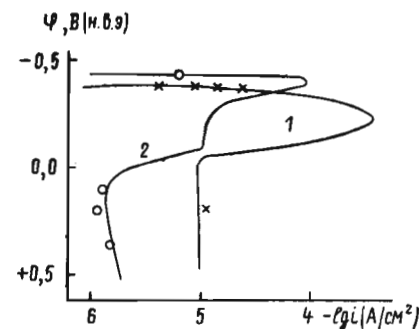


Рис. 9. Анодные поляризационные кривые для железа в растворах:

0,19 М бората (1) и 0,19 М борат+0,03 М фосфат (2). Точки означают аналитически найденные скорости коррозии и соответствующие им потенциалы коррозии в тех же растворах с добавками различных количеств H_2O_2

В целом из рассмотренного материала следует, что один и тот же окислитель, в зависимости, в первую очередь, от его концентрации в растворе, может проявлять функции как ускорителя, так и замедлителя коррозии. В области низких концентраций, при которых скорости катодной реакции восстановления окислителя сравнительно невелики и потенциал (в отсутствие тока) устанавливается в области активного растворения металла, с увеличением содержания окислителя в растворе скорость коррозии возрастает. Потенциал при этом слабо сдвигается в положительном направлении (так как скорость анодной реакции растворения металла в активном состоянии обычно не сильно меняется с потенциалом). По достижении некоторой критической концентрации $c_{кр}$ окислителя, обеспечивающей сдвиг потенциала металла до значения, близкого, но немного превышающего потенциал пассивации, скорость коррозии резко падает — металл переходит в пассивное состояние. Потенциал при этом в течение некоторого времени сдвигается в положительную сторону, так что для стационарных условий на кривой потенциал —

концентрация окислителя вблизи $c_{кр}$ наблюдается резкий скачок потенциала. Обеспечить самопассивацию металла с помощью окислителя — значит ввести его в раствор в концентрации не ниже критической. Оценить при этом скорость коррозии металла можно, используя полученную методом поляризационных измерений кривую зависимости скорости растворения металла от потенциала в растворе без окислителя и приняв во внимание потенциал коррозии, устанавливающийся на металле после введения в раствор окислительной добавки.

2.5. О возможном влиянии окислителей на кинетику собственно анодной реакции ионизации металла

Проявление окислителями при коррозии металлов свойств простых деполаризаторов подтверждено к настоящему времени многочисленными исследованиями. Как следует из анализа литературных данных, по такому механизму окислители действуют при всех практически важных условиях и в подавляющем большинстве случаев. В то же время, как неоднократно подчеркивалось [43—45], при выборе оптимальных условий химической пассивации в общем случае необходимо учитывать и принципиальную возможность влияния окислителей на кинетику собственно анодной реакции растворения металла. Это относится, в частности, к способности металлов переходить в пассивное состояние.

Действительно, склонность металлов к пассивации зависит, в первую очередь, от природы пассивирующих частиц. Такими частицами в водных растворах являются адсорбированные молекулы воды, что было убедительно доказано на примере хрома [46]. В работе [46] было установлено, что потенциал пассивации хрома в растворе HCl в метиловом спирте зависит от концентрации добавок воды, смещаясь с ее увеличением в отрицательном направлении. Это свидетельствовало об участии молекул воды в формировании пассивирующего слоя. Был сделан вывод, что действующим началом частиц — пассиваторов (молекул H_2O) являются атомы кислорода этих молекул, прочность связи которых с поверхностными атомами металла возрастает по мере сдвига потенциала в положительном направлении, достигая при определенном его значении (потенциале пассивации) величины, отвечающей резкому торможению растворения.

С учетом этих результатов можно было ожидать, что функции пассиватора принципиально могут выполнять и другие кислородсодержащие частицы при условии их достаточно высокой кислорододонорной способности, на что указывалось в работах [43—45, 47]. В поисках системы, удовлетворяющей этому требованию, в работах [43—45, 47] исследовалось влияние ряда

кислородсодержащих окислителей на коррозионно-электрохимическое поведение хрома, отличающегося высоким сродством к кислороду. Было установлено, что перекись водорода, а также анионы MoO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ при концентрациях выше некоторой критической величины (зависящей от природы окислителя и pH раствора) вызывают сдвиг потенциала пассивации хрома в отрицательном направлении. Такой сдвиг тем больше, чем выше концентрация окислителя (рис. 10 [45] и 11 [47]). В работах [43—45] было показано также, что изменение потенциала пассивации хрома в присутствии указанных окислителей нельзя отнести за счет изменения pH приэлектродного слоя вследствие восстановления окислителя и что бескислородные окислители (ионы Fe^{3+} и Ce^{4+}) не обладают свойством сдвигать потенциал пассивации хрома.

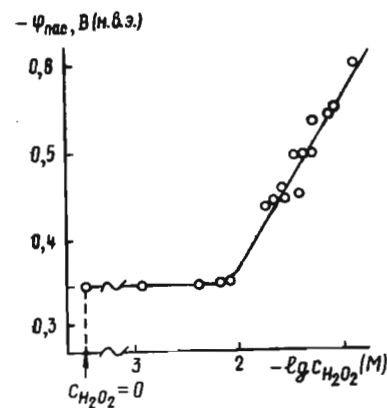


Рис. 10. Зависимость потенциала пассивации хрома в 0,1 н. H_2SO_4 от концентрации добавок H_2O_2 (в г-экв/л)

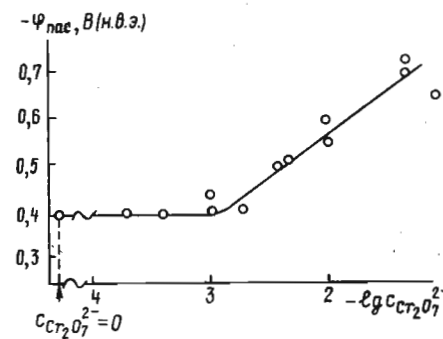


Рис. 11. Зависимость потенциала пассивации хрома в 0,01 н. H_2SO_4 + 0,1 н. Na_2SO_4 от концентрации добавок $K_2Cr_2O_7$ (в г-экв/л)

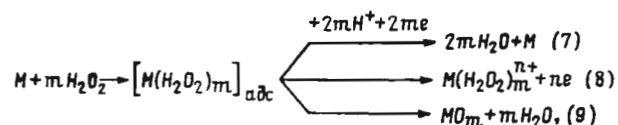
Все это привело к заключению о способности молекул кислородсодержащих окислителей выступать в роли частиц, участвующих в образовании пассивирующих слоев на хrome. При этом с применением эллипсометрического метода было показано, что для проявления окислителем свойств пассиватора достаточна адсорбция его на поверхности металла в количестве, не превышающем монослой.

Возможность изменения пассивационных характеристик металла под действием окислителей в определенных условиях была установлена и для железа, никеля и сталей в работах [40, 43, 44, 48—56]. В дальнейшем было найдено, однако, что действие окислителей на растворение металлов может проявляться не

только за счет их возможного участия в образовании пассивирующих слоев. Было показано, что в их присутствии может измениться и скорость растворения металла в активном состоянии. Так, торможение этого процесса (при сохранении тафелевской зависимости скорости растворения от потенциала) было обнаружено для системы железо — перекись водорода [57] на фоне серной кислоты при pH 2. Эффект был объяснен при предположении об адсорбции молекул H_2O_2 на наиболее активных центрах поверхности железа при его нахождении в активном состоянии. Было показано, что на остальной поверхности металла растворение при этом продолжается по тому же механизму, что и в растворе без окислителя, на что указывала зависимость скорости процесса от потенциала и от содержания ионов сульфата в растворе.

С другой стороны, было найдено, что под действием окислителя активное растворение металла может и ускоряться, как это имеет место, например, в случае растворения хрома в сернокислых растворах, содержащих перекись водорода [45], в связи с участием молекул H_2O_2 в элементарных стадиях активного растворения хрома.

Совокупность данных о влиянии окислителей на кинетику катодных процессов, а также на скорость растворения металлов в активном состоянии и на пассивацию привела авторов [45] к выводу о возможности многофункционального действия окислителей на коррозионно-электрохимическое поведение металла. В работе [45] с учетом реакций, протекающих на хrome в присутствии перекиси водорода, была предложена схема:



где реакция (7) отражает катодное восстановление перекиси, реакция (8) — активное растворение металла с участием молекул H_2O_2 и реакция (9) — пассивацию.

В соответствии со схемой (7) — (9) для самопроизвольного перехода металла в присутствии H_2O_2 в пассивное состояние необходимо, чтобы концентрация перекиси была выше некоторой критической величины ($c_{кр}$), при которой скорость катодного восстановления H_2O_2 при потенциале пассивации была бы равна критическому току пассивации $i_{кр}$. С другой стороны, критический ток пассивации сам является функцией концентрации H_2O_2 , поскольку от нее зависят определяющие величину $i_{кр}$ потенциал пассивации и перенапряжение активного растворения, описываемые соответственно реакциями (9) и (8). В целом, чтобы сделать заключение о производимом перекисью водорода

суммарном эффекте и определить условия, при которых этот окислитель может обеспечить самопассивацию металла, следует учесть количественные характеристики влияния H_2O_2 на основные электрохимические и пассивационные свойства металла.

Такой анализ применительно к растворению хрома был проведен в работе [58]. В результате было установлено, что в растворах при pH от 0 до 2 для расчета количеств H_2O_2 , требуемых для самопассивации хрома, достаточно принимать во внимание действие окислителя как чистого деполаризатора. При более высоких pH следует учитывать и его участие в образовании пассивирующих слоев на хrome. Такой учет приводит к выводу, что самопассивация хрома в присутствии H_2O_2 при $pH > 2$ происходит при концентрациях ниже ожидаемых на основе расчета по критическому току пассивации в растворе без окислителя.

В заключение этого раздела следует подчеркнуть, что, как указывалось выше, во всех практически важных случаях, и в первую очередь при коррозии железа и сталей, окислители ведут себя как простые деполаризаторы. Исключение составляют, по-видимому, хроматы [48—50, 59] и некоторые другие окислители типа XO_4^{2-} [51—53, 60—65] при растворении железа и сталей в нейтральных средах, а также окислители, находящиеся в растворах в очень высоких концентрациях, как это, например, имеет место для системы: нержавеющая сталь — нейтральный раствор хлорида в присутствии 3 н. H_2O_2 . В последнем случае из-за усиления пассивирующих свойств защитной пленки наблюдается заметный сдвиг потенциала питтингообразования стали в положительном направлении [66].

Что же касается молекулярного кислорода, то большинство исследователей склоняются к мнению, что этот окислитель специфического действия на кинетику растворения металлов не оказывает [34, 39, 67—69]. Однако встречаются и другие точки зрения. По данным Фишера [70], критический ток пассивации железа в нейтральных растворах под действием кислорода снижается. Возможность изменения скорости растворения железа (при постоянном ф) под действием O_2 следует и из данных [71]. Специфическая роль приписывается кислороду и в работах [72, 73]. Противоречивость выводов, касающихся роли молекулярного кислорода в процессах растворения металлов, в определенной мере может быть связана с ограниченной растворимостью кислорода в растворах, не позволяющей проведение экспериментов в широкой области его концентраций. Это обстоятельство, а также то, что вытекавший из теоретических соображений [2, 3] метод кислородной защиты для своей проверки требовал существенного повышения концентрации кислорода в исследуемых растворах, привели авторов [1] к необходимости проведения исследования при повышенных давлениях кислорода. Ниже приводятся результаты этого исследования.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ КИСЛОРОДА

Экспериментальная проверка теоретического вывода о возможности использования кислорода для предотвращения коррозии металлов, проведенная в работах Колотыркина и сотр. [1, 74], подтвердила правильность сделанного вывода. В этих работах, кроме того, были подробно рассмотрены вопросы влияния на пассивирующую способность кислорода различных факторов — давления кислорода, состава раствора, состава стали, температуры — и сделаны заключения об условиях, благоприятствующих самопассивации сталей под действием кислорода.

3.1. Зависимость пассивирующей способности кислорода от содержания хрома в сплавах Fe—Cr

В табл. 1 представлены полученные в работе [1] результаты определения потенциалов коррозии $\varphi_{кор}$ и скоростей коррозии $i_{кор}$ сплавов Fe—Cr с различным содержанием хрома при температуре 20°С в 0,1 н. растворах серной кислоты, насыщенных азотом и насыщенных кислородом при атмосферном давлении.

Таблица 1

Коррозионные характеристики сплавов Fe—Cr в 0,1 н. H₂SO₄ при 20°С в условиях деаэрации раствора азотом и насыщения его кислородом при атмосферном давлении

Содержание хрома в сплаве, %	N ₂ — $\varphi_{кор}$, мВ (н. к. э.)	O ₂ $\varphi_{кор}$, мВ (н. к. э.)	N ₂ × 10 ⁵ , $i_{кор}$, А/см ²	O ₂ × 10 ⁵ , $i_{кор}$, А/см ²
0	560	—560	9	—
4	570	—560	30	200
6	570	—520	46	220
12	600	—580	40	180
13	580	—520	46	300
17	600	—110	93	4,2
20	620	+160	80	9,5
35	630	+240	70	5,1

Скорости коррозии определялись с помощью фотоколориметрического анализа раствора после опытов на содержание в них железа и хрома. Данные табл. 1 графически представлены на рис. 12 (кривая 1), на котором показана зависимость величины сдвига потенциала коррозии ($\Delta\varphi_{кор} = \varphi_{кор}^{O_2} - \varphi_{кор}^{N_2}$) сплава под влиянием кислорода (0,1 МПа) от состава сплава. Как следует из приведенных данных, действие кислорода для сталей различного состава существенно различно. При низком содержании хрома в сплаве (до 13% включительно) насыщение раствора

кислородом сопровождается небольшим сдвигом $\varphi_{кор}$ в положительном направлении и возрастанием скорости коррозии. При переходе от сплавов с 13% Cr к сплавам с 17% Cr в растворах с кислородом наблюдается резкий сдвиг $\varphi_{кор}$ сплава в положительном направлении и сильное снижение скорости коррозии. При последующем увеличении концентрации хрома в сплаве

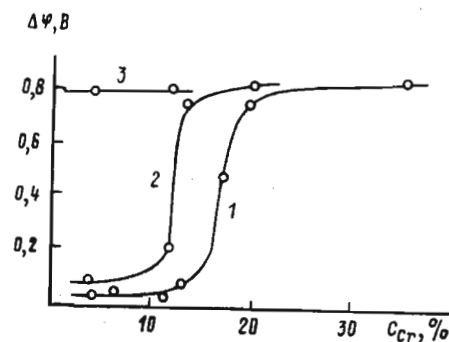


Рис. 12. Влияние состава сплавов Fe—Cr на величину сдвига потенциала коррозии сплава в 0,1 н. H₂SO₄ при переходе от растворов, насыщенных азотом, к растворам, насыщенным кислородом, для давлений O₂, МПа, и температур, °С:
1 — 0,1 и 20; 2 — 5 и 20; 3 — 5 и 200

имеет место дальнейший сдвиг $\varphi_{кор}$ в том же направлении (причем $\Delta\varphi_{кор}$ стремится к пределу), без существенного изменения $i_{кор}$.

Из приведенных результатов следует, что самопассивация сплавов железо — хром под действием кислорода при постоянной его концентрации в растворе достигается лишь при содержании хрома в сплаве не ниже некоторого значения (в рассмотренном случае 17%). Последнее легко понять, если учесть зависимость критического тока пассивации $i_{кр}$ и потенциала пассивации $\varphi_{пас}$ сплавов Fe—Cr от их состава. Согласно литературным данным, с ростом содержания хрома в сплаве $i_{кр}$ закономерно снижается [75], а $\varphi_{пас}$ смещается в отрицательном направлении [76]. При постоянной концентрации кислорода самопассивация происходит при таком содержании хрома в сплаве, при котором $i_{кр}$ становится равным скорости катодного восстановления O₂ при потенциале пассивации.

С учетом сказанного очевидно, что с ростом содержания кислорода в растворе критическая концентрация хрома в сплаве, отвечающая началу самопассивации в присутствии кислорода, должна снижаться. В работе [1] этот вывод был экспериментально подтвержден, для чего проводились измерения в условиях повышенного давления кислорода. Соответствующие данные для давления O₂ 5 МПа, приведенные на рис. 12 (кри-

вая 2) и в табл. 2, показывают, что в этом случае самопассивация сплава действительно начинается при более низком содержании хрома в сплаве (13%).

Таблица 2

Коррозионные характеристики сплавов Fe—Cr в 0,1 н. H₂SO₄ при 20° С в условиях деаэрации раствора азотом и насыщения его кислородом при давлении 5 МПа

Содержание хрома в сплаве, %	-Ф _{кор} , мВ (н. к. э.)	Ф _{кор} , мВ (н. к. э.)	i _{кор} × 10 ⁴ , А/см ²	i _{кор} × 10 ⁴ , А/см ²
4	570	-500	3	45
12	600	-390	4	—
13	580	+190	4,6	0,5
20	620	+210	8	0,2

3.2. Зависимость пассивирующей способности кислорода от температуры

Как подчеркивается в работе [1], повышение температуры, ускоряя анодное растворение металлов в активном состоянии, заметно меньше влияет на потенциал пассивации, вследствие чего критические токи пассивации с ростом температуры обычно возрастают. Это, однако, не означает, что самопассивация при повышении температуры затрудняется, так как температурный рост скорости катодной деполяризующей реакции может превалировать над эффектом влияния температуры на анодный процесс. В этом случае будет иметь место облегчение химической пассивации металла с повышением температуры.

В случае, когда в роли окислителя выступает кислород, при учете влияния температуры необходимо дополнительно принимать во внимание и зависимость от температуры растворимости кислорода в растворе, которая проходит через минимум (для воды при температуре 112° С). Для выяснения влияния температуры на склонность сплавов Fe—Cr к самопассивации в присутствии кислорода в работе [1] сопоставлялись потенциалы коррозии сплавов при температурах 20 и 200° С, отвечающих близким значениям растворимости кислорода. Полученные результаты (табл. 3 и кривые 2 и 3 рис. 12) показали благоприятное влияние повышения температуры на пассивирующую способность кислорода. Из этих результатов следовало, что в то время как при комнатной температуре давления кислорода 5 МПа недостаточно для перевода низколегированных сталей в пассивное состояние, при температуре 200° С то же давление обеспечивает самопассивацию этих сталей.

По данным [1], более сильное температурное воздействие на катодную реакцию по сравнению с анодной вытекает и из ре-

зультатов, полученных при исследовании коррозионных свойств стали 0X18H9 в 0,1 н. растворе HNO₃, содержащем следы кислорода. В этих условиях сталь при комнатной температуре находится в активном состоянии, а при 200° С — в пассивном.

Таблица 3

Влияние температуры на потенциалы коррозии сплавов Fe—Cr в 0,1 н. растворах H₂SO₄, насыщенных азотом и кислородом при давлении 5 МПа

Содержание хрома в сплаве, %	20°С		200°С	
	N ₂ Ф _{кор} , мВ (н. к. э.)	O ₂ Ф _{кор} , мВ (н. к. э.)	N ₂ Ф _{кор} , мВ (н. к. э.)	O ₂ Ф _{кор} , мВ (н. к. э.)
4	-570	-500	-500	+300
12	-600	-390	-420	+400

В связи с вопросом о влиянии температуры на самопассивацию металлов следует, однако, отметить, что облегчение самопроизвольного перехода стали в пассивное состояние с повышением температуры может быть связано и с ускорением реакции выделения водорода вследствие накопления на поверхности стали карбидов [77, 78], в результате чего кислородная деполяризация может смениться на водородную.

3.3. Зависимость пассивирующей способности кислорода от состава раствора

Для оценки пассивирующей способности кислорода как функции состава раствора следует, в первую очередь, рассмотреть зависимость от состава раствора критического тока пассивации металла. Наибольший интерес при этом представляет вопрос о влиянии кислотности раствора. Для железа при учете зависимости скорости его активного растворения [11] и потенциала пассивации [7] от pH раствора такое рассмотрение приводит к выводу, что критический ток пассивации с ростом pH раствора снижается. Поскольку кинетика активного растворения сплавов железа с хромом при содержании хрома менее 13% описывается теми же законами, что и кинетика растворения железа [79], для этих сплавов также справедливо это заключение. Критический ток пассивации хрома из-за независимости скорости активного растворения этого металла от pH раствора снижается с уменьшением кислотности еще сильнее, чем $i_{кр}$ для железа. То же имеет место и для высокохромистых сталей, поскольку они ведут себя подобно хрому [79].

Скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией, как правило, ограничивается диффузией кислорода из объема раствора к поверхности металла и потому практически не зависит от pH раствора. Поэтому снижение критического тока пас-

сивации с ростом pH неизбежно должно означать облегчение самопассивации железа и сталей в присутствии кислорода. Отсюда следует, что эффективность действия кислорода как пассиватора должна повышаться при переходе от кислых к нейтральным средам. Это обстоятельство, а также описанное выше благоприятное действие температуры на проявление кислородом

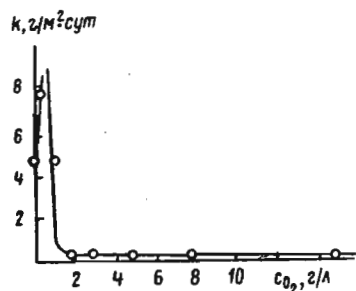


Рис. 13. Влияние концентрации O₂ в воде на скорость коррозии стали при 300°С (по результатам опытов продолжительностью 24 ч)

защитных функций означает целесообразность использования метода кислородной защиты при эксплуатации сталей в воде при высокой температуре. Экспериментальная проверка эффективности этого метода в указанных условиях, проведенная в работе [1], подтвердила сделанный вывод. Было показано, что скорость коррозии низколегированной стали, содержащей 2—2,5% хрома, в дважды дистиллированной воде при pH 5,5—6 и при температуре 300°С с ростом содержания кислорода в воде сначала возрастает, а затем резко снижается (табл. 4, рис. 13). Аналогичные данные были получены в работе [1] и для низколегированных сталей другого состава, а также для нержавеющей стали 1X18H9T. Снижение скорости коррозии стали при некоторых достаточно высоких концентрациях кислорода в воде отмечалось и в работах [16, 17, 80—82].

Таблица 4

Зависимость скорости коррозии стали в воде при 300°С от содержания кислорода

Давление O ₂ , МПа	Концентрация O ₂ , г/л	Скорость коррозии, г/м ² ·сут
0	0,00	5,12
0,1	0,14	8,13
0,6	0,85	4,93
1,1	1,56	0,28
2,2	2,84	0,33
3,4	4,69	0,36
5,6	7,81	0,31
11,2	15,05	0,31

зависимости скорости коррозии от концентрации кислорода в воде при 300°С. Скорость коррозии резко снижается с увеличением концентрации кислорода.

Экспериментальная проверка эффективности этого метода в указанных условиях, проведенная в работе [1], подтвердила сделанный вывод. Было показано, что скорость коррозии низколегированной стали, содержащей 2—2,5% хрома, в дважды дистиллированной воде при pH 5,5—6 и при температуре 300°С с ростом содержания кислорода

Таблица 5

Нормы качества воды для одноконтурной атомной станции

Показатель	Реакторная вода	Питательная вода
Электрическая проводимость (25°), мкСм/см	<1,0	<0,1
Хлориды, мкг/кг	<200	Не нормировано <13
Железо, мкг/кг	Не нормировано	<2
Медь, мкг/кг	Не нормировано	Не нормировано
Кремнекислота, мкг/кг	<4000	Не нормировано

Если учесть, что скорость активного растворения металлов, в первую очередь железа, из-за участия анионов электролита в этом процессе возрастает с ростом их концентрации в растворе [9, 12], то можно сделать вывод, что критический ток пассивации, а следовательно, и эффективность защитного действия кислорода на коррозию сталей в воде можно повысить, обеспечив высокую степень очистки воды от примесей. Это означает, что при использовании очень чистой воды концентрация кислорода, необходимая для осуществления противокоррозионной защиты стального оборудования, может быть существенно понижена.

В целом можно заключить, что всякое изменение состава раствора, приводящее к снижению критического тока пассивации металла (независимо от причин такого снижения), но не тормозящее катодное восстановление кислорода, должно положительно влиять на пассивирующую способность этого окислителя. В связи с этим целесообразно упомянуть фосфатное ингибирование коррозии металлов в нейтральных водных средах. Этот эффект имеет место только в присутствии кислорода и связан со снижением критического тока пассивации в присутствии фосфата вследствие образования на поверхности металлов труднорастворимых фосфатных солей [39].

Наконец, необходимо подчеркнуть, что эффективность действия кислорода должна существенно зависеть от гидродинамических условий из-за их влияния на скорость диффузионного подвода кислорода к металлу, обычно ограничивающего скорость восстановления O₂. Увеличение скорости потока агрессивной среды должно сопровождаться уменьшением критической концентрации кислорода, требуемой для осуществления противокоррозионной защиты.

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КИСЛОРОДНОЙ ЗАЩИТЫ ДЛЯ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Метод кислородной защиты нашел практическое применение в Советском Союзе, Западной Европе, США и Японии для предотвращения коррозии оборудования энергетических установок. Поскольку в теплоэнергетике в качестве теплоносителя и рабочего тела используются вода и водяной пар, которые, таким образом, представляют собою основную коррозионноактивную среду, решение коррозионных проблем в энергетике идет по линии организации так называемого водно-химического режима, предусматривающего введение в воду тех или иных добавок, способствующих подавлению коррозии. Водный режим при кислородной защите, основанной на введении в воду кислорода (или перекиси водорода) и сменивший метод подщелачивания воды, получил название «нейтрального», или «водного режима с кондиционированием кислородом или перекисью водорода».

Прежде чем перейти к рассмотрению вопросов, связанных с использованием этого режима, рассмотрим некоторые специфические особенности энергетических установок, коррозионные проблемы, возникающие в связи с их эксплуатацией, и водные режимы, до последнего времени составляющие основу борьбы с коррозией в энергетике.

4.1. Конструктивные особенности энергетических установок, определяющие требования к их коррозионной стойкости

Современные тепловые и атомные энергетические установки представляют собой достаточно сложные системы циркуляционных контуров с водой и водяным паром, с помощью которых осуществляется превращение тепла в электроэнергию (паротурбинный цикл на водяном паре). Большинство современных атомных станций являются конденсационными, производящими только электроэнергию.

По своей конструкции наиболее простым типом атомных электростанций являются одноконтурные станции, в которых вода-теплоноситель нагревается в реакторе до кипения за счет энергии деления ядер урана и образующийся пар подается в турбину, т. е. контур первичного теплоносителя одновременно является и контуром рабочего тела. Однако пока такие станции менее распространены, чем двухконтурные атомные электростанции, так как в них рабочее тело является радиоактивным, что затрудняет обслуживание и ремонт турбины.

Кроме того, серьезной проблемой в таких атомных электростанциях является радиолит теплоносителя и образование гремучей смеси.

Наиболее широкое распространение получили двухконтурные атомные электростанции с реакторами, охлаждаемыми водой под давлением. В таких установках энергия деления ядер урана сначала от тепловыделяющих элементов передается первичному теплоносителю — воде под давлением (первый контур), а уже далее в парогенераторе — воде второго контура, которая превращается в пар — рабочее тело. Радиоактивный теплоноситель первого контура и вода и пар второго контура не смешиваются и разделены стенками трубчатой системы парогенератора. В качестве теплоносителя первого контура, кроме воды, в некоторых атомных электростанциях используются жидкие металлы и газы под давлением (He, CO₂).

По мере роста мощности тепловых и атомных станций и параметров пара (температура, давление) требования к чистоте воды первого и второго контуров, а также пара непрерывно повышались. Повышались также требования к коррозионной устойчивости конструкционных материалов циркуляционных контуров, парогенератора и турбины. Были разработаны специальные водно-химические режимы, предназначенные для обеспечения

необходимой надежности и долговечности оборудования и применяемых материалов при выбранных параметрах воды и пара с учетом конструктивных особенностей парогенератора, турбины и другого оборудования [83].

Основными задачами организации водно-химического режима для первого и второго контуров являются: предотвращение отложения солей и продуктов коррозии материалов на теплопередающих поверхностях, на парообразующих поверхностях парогенератора, поверхностях конденсатора и в проточной части турбины, а также защита материалов, из которых изготовлено оборудование контуров, от различных видов коррозии (общей, питтинговой, коррозионного растрескивания) [84]. Специфическими проблемами для атомных энергетических установок являются необходимость снижения активации примесей воды и продуктов коррозии и подавления вредных радиационно-химических реакций.

Наибольшую опасность для атомных электростанций, и особенно для одноконтурных, представляет нарушение герметичности оболочек тепловыделяющих элементов, которое может произойти как за счет их перегрева при наличии на них отложений, так и за счет коррозионных процессов. Поэтому проблема выбора материалов для оболочек тепловыделяющих элементов является очень важной. Например, для одноконтурных атомных станций, где попадание радиоактивных осколков деления в паротурбинный цикл является особенно опасным, пришлось отказаться от применения нержавеющей стали для оболочек из-за ее склонности к коррозионному растрескиванию под напряжением в средах, содержащих хлориды и кислород. Причем, если снижение концентрации хлоридов в воде до низкого уровня может быть достигнуто, например, 100%-ной очисткой конденсата турбины ионообменными фильтрами, то подавление радиолита воды (образования кислорода) является крайне трудной технической задачей.

Не менее трудной задачей оказался правильный выбор конструкционных материалов для парогенераторов двухконтурных станций. В то время как отложения на их внутренних поверхностях (со стороны первого контура) приводят лишь к снижению теплопередачи и, следовательно, мощности станции, отложения со стороны второго контура на поверхностях парогенератора оказались более опасными.

Известно, что для атомных электростанций характерно сравнительно небольшое давление пара перед турбиной (до 7 МПа), и обычно отсутствует начальный перегрев пара, т. е. их парогенераторы сравнимы с котлами среднего давления обычных тепловых электростанций. Однако требование высокой коррозионной стойкости всего оборудования первого контура, и в том числе парогенераторов, привело к применению для изготовления последних нержавеющей стали.

Парогенераторы применяются двух модификаций: с многократной принудительной циркуляцией и прямоточные, причем парогенераторы первого типа, применяемые в СССР, представляют собой барабаны с горизонтальным расположением парогенерирующих труб (под уровнем котловой воды) с вертикальными трубными досками, а парогенераторы, применяемые в США — вертикального типа, с горизонтальными трубными досками. На начальном этапе развития атомной энергетики и те и другие изготавливались из нержавеющей стали. Это решение оказалось не очень удачным, особенно для вертикальных парогенераторов, из-за коррозионного растрескивания нержавеющей стали при наличии в воде второго контура хлоридов и кислорода (очистка конденсата не предусматривалась).

Даже при отсутствии повреждения оболочек тепловыделяющих элементов это приводит к загрязнению радиоактивными веществами воды и пара второго контура и выбросу радиоактивных газов эжекторами турбины в окружающую среду. Попытка заменить нержавеющую сталь высоконикелевым сплавом (инконель-600), при сохранении вертикальной конструкции парогенератора и использовании фосфатно-водного режима, не дала 100%-ной гарантии от повреждения парогенератора.

Было обнаружено явление щелочного коррозионного растрескивания трубок из инконеля-600 в зонах глубокого упаривания вблизи трубной доски, в напряженных местах.

Таким образом, организация водно-химического режима одно- и двухконтурных станций имеет свои отличительные особенности. В то же время современные тепловые электростанции эксплуатируются при существенно более высоких параметрах пара: давление до 24 МПа и температура перегретого пара до 500—600°С, что также приводит к специфике в организации водно-химического режима, обусловленной как конструктивными особенностями парогенератора (прямоточного типа), так и применением в качестве конструкционного материала второго контура углеродистых сталей.

4.2. Водно-химические режимы и нормирование качества воды циркуляционных контуров атомных электростанций

4.2.1. Одноконтурные станции

Для одноконтурных атомных электростанций наиболее широкое применение получил бескоррекционный водный режим, т. е. режим без введения химических добавок в реакторную и питательную воду для подавления радиолиза и регулирования рН воды. При этом обычно предусматривается 100%-ная конденсатоочистка с использованием ионообменных материалов и бай-

пасная система очистки реакторной воды с использованием как ионообменных, так и механических фильтров различного типа.

Однако практически доказана и возможность организации аммиачного водного режима для атомных электростанций с кипящим реактором канального типа [85].

Примерные нормы качества воды для одноконтурной атомной электростанции приведены в табл. 5 [86].

При таком водном режиме в качестве конструкционных материалов используются сплавы циркония и нержавеющая сталь.

4.2.2. Двухконтурные атомные электростанции

4.2.2.1. **Первый контур.** Основными задачами организации водно-химического режима первого контура являются: предотвращение отложений на оболочках тепловыделяющих элементов и их недопустимого перегрева; предотвращение коррозионных повреждений оболочек этих элементов; уменьшение отложений, содержащих долгоживущие изотопы, на внутренних поверхностях первого контура, затрудняющих и удорожающих его ремонт; подавление вредных радиационно-химических реакций (радиолиз воды, образование нитритов, нитратов и хроматов).

Для заполнения и подпитки первого контура используется вода высокой чистоты, получаемая с использованием ионитов и испарителей. Утечки воды из первого контура сводятся к минимуму. Поддержание заданного водного режима первого контура осуществляется путем периодической его подпитки необходимыми реактивами, непрерывной работой байпасного ионообменного фильтра, снаряженного ионитами в заданной ионной форме (H—OH, NH₄—OH; Li—OH; K, NH₄—HBO₃), а также заданным составом рабочего газа, если используются газовые, а не паровые компенсаторы объема [85].

В настоящее время известно несколько водно-химических режимов первого контура, основными из которых являются:

- 1) нейтральный режим с добавкой водорода для подавления радиолиза воды;
- 2) аммиачный режим;
- 3) режим с дозировкой сильных оснований (LiOH) и водорода;

4) аммиачно-калиевый режим для первого контура с борным регулированием реактивности реактора. Наибольшее распространение на атомных станциях получили два последних режима. В табл. 6 приведены для примера типичные нормы качества воды для двухконтурной атомной электростанции с борным регулированием реактивности реактора [86, 87].

В качестве конструкционных материалов первого контура при данном водном режиме могут быть использованы сплавы циркония, нержавеющая и углеродистая стали, а также хромомолибденовые стали.

Таблица 6

Нормы качества воды для двухконтурной станции

Показатели	Нормальные значения
Содержание: кальция, мг/кг (лития-7)	2,5—12,0 (до 2,2)
аммиака, мг/кг	>5,0
водорода, мл/кг	30—60
кислорода, мг/кг	≤0,01
хлор-иона, мг/кг	<0,1
фтор-иона, мг/кг	<0,1
борной кислоты, г/кг	до 16,0
pH	5,7—10,2

Таблица 7

Нормы качества воды для парогенераторов атомных электростанций

Показатели	Питательная вода	Вода парогенератора
pH	8,8—9,2 (9,3—9,6)*	9,0—9,8
Свободная щелочность, мкг-экв/кг	—	<3,0
Проводимость, мксм/см	<4,0	—
Концентрация, мкг/кг		
Натрий	5	<100
Хлориды	<500	<250
Кислород	<5 (<7)	<5,0
Железо	<10,0	—
Медь	<5 (<2)	—
Взвеси, мг/кг	—	<1,0
Кремне содержание, мкг-экв/кг	(<20)	<1000

* В скобках даны значения показателей качества питательной воды для проточного парогенератора докритических параметров.

4.2.2.2. Второй контур. Независимо от теплоносителя первого контура атомной станции (вода, жидкий металл, газ) основные элементы оборудования второго контура одинаковы (парогенератор, турбина, конденсатор, насосы, регенеративные подогреватели, конденсатоочистка, деаэрактор) и практически не отличаются от применяемых на тепловых станциях. Однако конструкции парогенератора, турбины и других узлов изменяются в зависимости от давления и температуры пара перед турбиной, так что изменяются и применяемые конструкционные материалы.

Типичная схема второго контура атомной или тепловой электростанции представлена на рис. 14. Как видно из схемы, водяная часть второго контура (конденсатно-питательный тракт) начинается от главного конденсатора турбины и заканчивается в парогенераторе. Для того чтобы определить, в каких участках этого тракта нужно постоянно следить за качеством воды, а также определить объем необходимых показателей качества воды и их значения, необходимо рассмотреть физико-химические процессы, происходящие во всех элементах конденсатно-питательного тракта.

В конденсаторе турбины для обеспечения конденсации пара поддерживается низкая температура (25—30° С) и разрежение (0,003—0,005 МПа). Для обеспечения снижения температуры че-

рез трубную систему конденсатора прокачивается большое количество воды из системы технического водоснабжения, а необходимое разрежение в конденсаторе создается непрерывной работой пароструйных эжекторов.

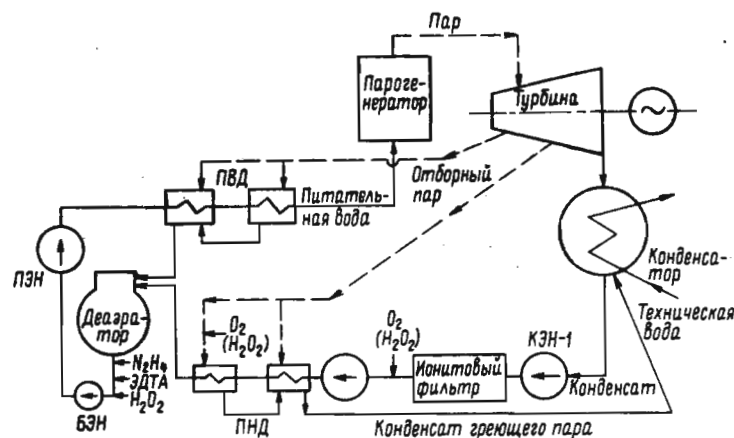


Рис. 14. Принципиальная схема конденсатно-питательного тракта: ПЭН — питательный электронасос; БЭН — бустерный электронасос; ПНД — подогреватель низкого давления; ПВД — подогреватель высокого давления; КЭН — конденсатный электронасос

Основными источниками примесей воды в конденсаторе являются: подсос охлаждающей воды через неплотности трубчатой системы конденсатора (коррозионные повреждения труб, неплотности в местах завальцовки труб в трубные доски), подсос воздуха через неплотности в соединениях корпуса конденсатора и выхлопного патрубка турбины, добавочная вода (для компенсации различных потерь воды и пара в конденсатно-питательном тракте), коррозия конструкционных материалов конденсатора (латунь, алюминий — латунь) и, наконец, некоторое количество примесей, вносимых с конденсирующимся паром из турбины.

Количество примесей, поступающих с присосом охлаждающей воды и добавочной водой, естественно, зависит от их качества, которое, в свою очередь, определяется принятыми схемами водоподготовки и составом исходной воды (речная, озерная, морская и др.). Основными примесями, поступающими из этих источников и влияющими на работоспособность оборудования второго контура, являются, в первую очередь, соли жесткости (бикарбонаты и сульфаты кальция и магния) и кремнекислота. Эти примеси могут привести как к образованию отложений и накипи, так и к коррозии конструкционных материалов контура.

Кроме того, продукты коррозии (окислы железа и меди) самого конденсатора и поступающие с присосом охлаждающей

воды из контура технического водоснабжения и системы водоподготовки добавочной воды также оказывают значительное влияние на водный режим второго контура и работу его оборудования.

Как следует из изложенного, качество конденсата, поступающего на всас конденсатных насосов, зависит от многих параметров и особенностей схемы станции и, следовательно, целесообразно его нормирование. Это предусмотрено правилами технической эксплуатации станций [88]; нормированы жесткость, содержание кислорода, углекислоты, окислов железа и меди. Значения нормированных показателей зависят от типа парогенератора (барабанного, прямоточный) и параметров пара. В последние годы на атомных электростанциях, так же как и на тепловых, для достижения необходимой чистоты конденсата, а следовательно, и питательной воды парогенератора, по солям жесткости и другим примесям предусматривается конденсатоочистка (ионитовые, механические и электромагнитные фильтры).

По мере движения очищенного конденсата по конденсатно-питательному тракту он проходит сначала подогреватели низкого давления, где его температура повышается до 60—160°С за счет тепла отборного пара турбины (конденсат пара возвращается в цикл), и далее поступает в деаэрактор. Необходимость деаэрации обусловлена тем, что, во-первых, газоудаление в конденсаторе не является полным и кислород воздуха и CO_2 в некотором количестве (пропорциональном их парциальным давлениям в конденсаторе) растворяется в конденсате; во-вторых, воздух поступает вместе с конденсатом греющего пара подогревателей низкого давления, которые находятся под разрежением, и наконец, необходимо учесть углекислоту, образующуюся при разложении бикарбонатов при проходе конденсата через подогреватели низкого давления.

Все перечисленные газы являются коррозионно агрессивными по отношению к конструкционным материалам питательного тракта, поэтому их коррозионная стойкость является важной характеристикой.

Очевидно, что в процессе движения конденсата по тракту к деаэратору он обогащается продуктами коррозии, в том числе примесями, поступающими с конденсатом греющего пара подогревателей, если он не сбрасывается непосредственно в конденсатор. Во многих схемах он смешивается с общим потоком конденсата перед деаэратором или сбрасывается в него непосредственно.

Деаэрактор ставится в конденсато-питательном тракте между конденсатным (низкого давления) и питательным (высокого давления) трактами. Пройдя деаэрактор, конденсат практически освобождается от растворенных газов и его температура повышается до 100°С (в случае деаэрактора атмосферного давления) или до 160—180°С (в случае деаэрактора высокого давле-

ния, до 0,7 МПа). Причем при работе деаэраторов высокого давления разлагается до 50% бикарбонатов, содержащихся в конденсате. Далее вода поступает в питательный тракт станции, который состоит из одного или двух питательных насосов и подогревателей высокого давления. Конденсат греющего пара последних сбрасывается в деаэрактор. Питательная вода подается в парогенератор в количестве, достаточном для обеспечения заданной паропроизводительности, т. е. обеспечения работы турбины на номинальной мощности и восполнения потерь продувочной воды парогенератора и пара, расходуемого другими потребителями. После подогревателей высокого давления питательная вода имеет температуру 220—226°С (атомные станции с водяным энергетическим реактором ВВЭР-440, 1000) и далее в парогенераторе нагревается до 260—278°С (температура насыщенного пара при давлении 4,7—6,4 МПа).

Таким образом, по мере движения конденсата от конденсатора до парогенератора происходит непрерывное изменение его теплофизических и физико-химических характеристик (температура, давление, газонасыщение, рН, содержание солей и продуктов коррозии), что приводит к изменению характера его взаимодействия с конструкционными материалами оборудования конденсато-питательного тракта. Необходимо учитывать также коррозионные процессы в самой питательной системе при рассмотрении водного режима парогенератора.

Физико-химические процессы, происходящие в парогенераторе, являются наиболее сложными и поэтому требуют специального рассмотрения. Как уже упоминалось ранее, в качестве конструкционных материалов парогенераторов в настоящее время используются: перлитные стали, нержавеющие стали и высоконикелевые сплавы инконель-600 и инкаллой-800. Особенно высокие требования предъявляются к материалу парогенераторов в атомной энергетике.

При работе парогенератора в его воде и на поверхностях происходит накопление примесей, поступающих с питательной водой, так как с паром их уносит мало. Примеси уносятся паром как из-за его влажности (капельный унос), так и за счет непосредственного их растворения в насыщенном или перегретом паре. Поскольку чистота пара является важным фактором, определяющим надежность работы турбины, используются различные методы его кондиционирования: промывка и осушка пара, ступенчатое испарение (для барабанных котлов с многократной принудительной циркуляцией). Так как турбины атомных станций ВВЭР, в основном, работают на насыщенном паре, то нормируется только влажность пара ($\leq 0,2\%$).

Из изложенного следует, что для парогенераторов с многократной принудительной циркуляцией необходима непрерывная продувка (до 2% от расхода питательной воды) для выведения примесей, накапливающихся в кипящей воде. Продувочная вода

может быть возвращена в цикл после ее очистки, например, на байпасных ионитных фильтрах.

В случае прямоточных парогенераторов, чтобы обеспечить высокое качество пара, необходимо добиться высокого качества питательной воды, так как концентрация неорганических примесей в паре в данном случае практически равна их концентрации в питательной воде. Это может быть достигнуто применением 100%-ной конденсатоочистки и коррозионностойких материалов в питательном тракте: инконеля-600, инкаллой-800 для парогенераторов, нержавеющей стали для подогревателей высокого давления при соответствующем водном режиме. Когда медные сплавы во втором контуре отсутствуют, применяется аммиачно-гидразинный водный режим с рН 9,3—9,6.

4.3. Водно-химические режимы и нормирование качества воды тепловых электростанций

4.3.1. Водно-химические режимы котлов среднего давления

Краткое рассмотрение процессов, протекающих на отдельных участках питательного тракта, поведения материалов в его условиях и их связь с качеством воды в элементах контура показывают, что решение проблемы организации водного режима второго контура тепловых и атомных электростанций должно быть комплексным с учетом конструктивных и теплотехнических особенностей энергетических установок, а также выбранных средств водоподготовки.

Одним из основных принципов организации водного режима второго контура является уменьшение коррозии конструктивных материалов путем создания определенной водной среды по всему конденсато-питательному тракту, наиболее оптимальной для заданной схемы станции. При этом одной из основных задач для любого водного режима в общем случае является предупреждение кислородной и углекислотной коррозии. Одним из способов борьбы, который давно применяется на тепловых и атомных станциях, является термическая деаэрация. Однако, поскольку даже в деаэраторах высокого давления не происходит полного удаления кислорода и углекислоты из конденсата, применяются гидразинная и аммиачная обработка питательной воды, причем применение гидразингидрата допустимо для любых типов парогенераторов. Для барабанных котлов иногда используется гидразинсульфат. Введение гидразингидрата в парогенератор с избытком в 0,02—0,03 мг/кг гарантирует отсутствие кислорода и защищает тракт от кислородной коррозии.

Для нейтрализации коррозионного действия углекислоты в питательной воде применяют дозировку аммиака и некоторых менее летучих аминов, например морфолина (рН \approx 8,5). В оте-

чественной практике обычно используется аммиачная обработка питательной воды как наиболее дешевая.

Широкое распространение в практике тепловых (и некоторых атомных) станций получил фосфатный водный режим парогенераторов с многократной принудительной циркуляцией, который позволяет предотвратить межкристаллитную коррозию углеродистых сталей (для этих же целей иногда применяется сульфитирование котловой воды) и образование отложений на поверхностях парогенератора. При фосфатировании воды парогенератора происходит образование шлама кальциевых соединений в толще воды, а не на теплопередающих поверхностях, и он выводится с продувочной водой: Следует отметить, что данный режим не предотвращает отложений окислов железа и меди.

Однако при использовании фосфатного водного режима на атомных станциях возникли трудности, связанные, во-первых, с тем, что их парогенераторы являются более компактными («затесненными») и условия вывода шлама из них более сложны, во-вторых, при отсутствии конденсатоочистки в воде парогенератора происходит накопление хлоридов, которое может привести к коррозионному повреждению трубок парогенераторов, изготовленных из нержавеющей стали.

В отечественной практике до настоящего времени используются горизонтальные парогенераторы с многократной принудительной циркуляцией, трубчатка которых изготовлена из стали 0ХН18Н10Т, однако при этом отказались от фосфатирования, приняв строгое нормирование воды по хлор-иону, табл. 7 [86, 87].

Еще более жесткими являются нормы качества питательной воды для парогенераторов сверхкритических параметров [84], которые рассматриваются ниже.

4.3.2. Водно-химические режимы энергоблоков высоких параметров

В течение длительного времени основными водными режимами при эксплуатации энергетических блоков высоких параметров были гидразинно-аммиачный и гидразинно-комплексонный режимы. Их замена на режим с дозированием кислорода (или перекиси водорода) началась лишь в последние годы. Для того, чтобы оценить значение метода кислородной защиты, целесообразно сравнить режим с дозированием окислителей с другими режимами. Поэтому ниже наряду с нейтральным режимом кратко рассматриваются и другие, ему предшествовавшие.

4.3.2.1. Гидразинно-аммиачный режим. Водно-химический режим с дозировкой гидразина и аммиака в конденсат и питательную воду является «традиционным» для энергоблоков высоких параметров с прямоточными парогенераторами. Он позволяет решить обе задачи водного режима: предотвратить углекислот-

ную и кислородную коррозию материалов питательного тракта, а также снизить отложения в проточной части турбины.

В соответствии с Правилами технической эксплуатации [88] избыток гидразина в питательной воде после деаэрата должен составлять 20—30 мкг/кг, а аммиак дозируется в таком количестве, чтобы обеспечить рН питательной воды не менее $9,1 \pm 0,1$ (СССР) или 9,4—9,6 (США). Это различие обусловлено тем, что в отечественной практике применяются латунные подогреватели низкого давления и, следовательно, ионитовые фильтры конденсатоочистки работают в H—OH -форме, т. е. извлекают аммиак. Необходимость непрерывной дозировки аммиака и снижение ресурса фильтров конденсатоочистки являются главными недостатками водного режима данного типа. Применение сильно-аммиачного водного режима (рН 9,4—9,6) возможно при использовании подогревателей низкого давления из перлитной стали и фильтров конденсатоочистки в $\text{NH}_4\text{—OH}$ -форме.

Места ввода реактивов во второй контур при различных водных режимах показаны на схеме рис. 14 стрелками.

4.3.2.2. Гидразинно-комплексонный режим. Водный режим с дозировкой аммиачной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, с расчетной дозой 80 мкг/кг) в питательную воду и гидразина в конденсат (избыток 20—30 мкг/кг) предложен в работе [89].

Основное назначение данного режима — увеличить межпромысловый период парогенератора. С этой целью в дополнение к обычной дозировке гидразина в конденсат вводится непрерывная подпитка аммониевой соли ЭДТА в питательную воду (в стехиометрическом соотношении) для обеспечения образования комплексов железа и меди. Режим пригоден для второго контура, в котором используются подогреватели низкого давления, изготовленные из латуни.

Длительная проверка данного режима на одной из ГРЭС показала, что межпромысловый период для нижней радиационной части парогенератора увеличился с 4000 до 18 000 ч. Это обусловлено тем, что основное количество окислов железа задерживается раньше в пределах водяного экономайзера котла, т. е. в зоне температур 260—310°С, достаточных для термического разложения комплексонатов железа. На основании исследований сделан вывод, что магнетитовая пленка, получаемая при данном режиме, имеет в 3—5 раз меньшую пористость и большую теплопроводность, чем при традиционном аммиачно-гидразинном водно-химическом режиме [90].

4.4. Нейтральный водно-химический режим с дозировкой кислорода (или перекиси водорода)

После появления работы Колотыркина и сотр. [1] влияние кислорода на коррозию железа и сталей в воде при высоких

температурах стало предметом исследований ряда авторов [91—93]. В этих работах было подтверждено, что скорость коррозии сталей в деаэрированной нейтральной воде выше, чем в воде, содержащей достаточное количество кислорода.

В полном соответствии с рассмотренными выше теоретическими положениями, оказалось, что при использовании очень чистой воды концентрация кислорода, необходимая для проявления им защитных функций, может быть существенно снижена — до 0,1 мг/кг. Теоретически можно было ожидать и существования верхней границы содержания кислорода, превышение которой (из-за сдвига потенциала коррозии в область потенциалов, при которых происходит нарушение пассивирующей пленки) могло привести, например, к появлению язвенной коррозии. Такое явление также было экспериментально подтверждено, причем в качестве верхней границы указываются различные значения (например, 10 мг/кг, по данным [93, 94], и 2 мг/кг, по данным [95]).

Некоторая разноречивость количественных данных по влиянию кислорода на коррозию обусловлена различиями в условиях проведения коррозионных испытаний. Кроме состава воды, в исследованиях различных экспериментаторов не сохранялись постоянными (а иногда оставались и неконтролируемыми) гидродинамические условия и геометрия систем (отношение поверхности металла к объему раствора), что также приводило к разноречивости результатов [96].

О том, что концентрация кислорода, требуемая для защиты стали от коррозии в воде, сильно зависит от условий перемешивания, наглядно свидетельствуют результаты, полученные японскими исследователями [97]. Ими по убыли массы была найдена зависимость скорости коррозии углеродистой стали в деионизованной (с помощью ионообменных смол) воде (начальная удельная электропроводность менее 0,5 мкСм/см) при температуре $33 \pm 2^\circ\text{C}$ от концентрации кислорода в воде при различных скоростях ее течения (рис. 15). Опыты проводились в циркуляционном контуре. Для изменения концентрации кисло-

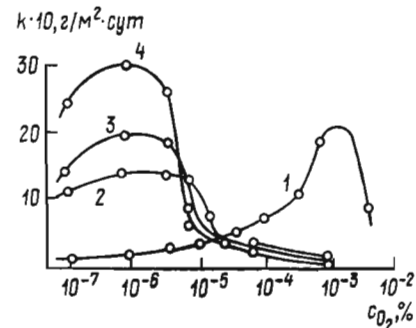


Рис. 15. Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии стали:

1 — в неподвижной воде и при скоростях потока (м/с): 2 — 0,42; 3 — 1,0 и 4 — 3,5

рода применялись его смеси с азотом. Продолжительность опытов составляла 500 ч.

Из приведенных на рис. 15 данных следует, что концентрация O_2 , при которой скорость коррозии заметно снижается, с уменьшением скорости потока возрастает, причем эффект особенно велик при переходе от неподвижной воды к циркулирующей.

Вытекающий из теории вывод о том, что повышение степени чистоты воды и скоростей потока благоприятствуют эффективности метода кислородной защиты, был экспериментально подтвержден в работах Несмеяновой и сотр. [94, 98].

Водно-химический режим с дозировкой кислорода начал впервые применяться в 1968 году на тепловых электростанциях ФРГ (Гамбургская энергосистема). Разработчиком этого режима явился Фрайер [99]. В нашей стране возможность применения предложенного в работе [1] метода кислородной защиты для предупреждения коррозии сталей в воде высоких параметров исследовалась в работах [85, 94, 95, 98, 100—103]. Промышленное применение в Советском Союзе водно-химический режим с дозировкой кислорода получил в 1974—1975 гг. [104]. На данный режим были переведены 2 блока Конаковской ГРЭС, работавшие до этого при обычном гидразинно-аммиачном водном режиме. Разработкой технологии водного режима с дозировкой кислорода применительно к промышленным тепловым и атомным электростанциям в нашей стране занимались Несмеянова, Мартынова, Маргулова, Кружилин [94, 95, 98, 101, 105—111].

В табл. 8 представлены суммированные из работ ряда исследователей условия, необходимые для достижения положительного эффекта при дозировании кислорода в конденсатно-питательный тракт тепловых электростанций.

В табл. 9 представлены результаты экспериментального опробования водного режима с дозировкой кислорода на тепловых электростанциях [135].

Приведенные в табл. 8 значения показателей качества воды не могут рассматриваться как универсальные; с изменением состава сталей и условий эксплуатации требования к водному режиму с дозировкой кислорода могут несколько меняться. Однако в целом величины, указанные в табл. 8, отражают общие тенденции развития нейтрального режима. Этот режим требует глубокой очистки воды, осуществления ее протока, практического отсутствия в воде ионов хлора, поддержания pH на уровне 7. Последнее можно достичь введением аммиака, дозируя его в концентрациях 0,05—0,1% [105]. Согласно [105—107] (и в соответствии с теорией), подкисление воды (до 5,6—5,8) за счет присутствия CO_2 неблагоприятно сказывается на результатах. Очевидно, найденное в работе [1] повышенное значение концентрации O_2 , требуемой для проявления кислородом защитного эффекта в воде при pH 5,5—6, кроме указанных выше, связано и с этой причиной.

Таблица 8

Условия осуществления водного режима с дозировкой кислорода на тепловых электростанциях		
Показатели	Нормы (диапазон изменения величин)	Примечание
Удельная электропроводность воды, мкСм/см	$\leq 0,1$ — $0,2$	—
Концентрация кислорода, мг/кг	$0,2$ — $2,0$	В большинстве работ верхняя граница составляет $0,5$
Скорость потока, м/сек	2 — 10	—
pH	$6,9$ — $7,5$	—
Содержание хлор-ионов, мг/кг	$< 0,03$ — $0,1$	—

Таблица 9

Характеристики водного режима в реальных условиях работы тепловых электростанций		
Показатели	Конаковская ГРЭС (питательная вода)	Бурштынская ГРЭС (конденсат с избытком аммиака)
Концентрация кислорода, мг/кг	$0,18$	$0,08$
Концентрация железа, мкг/кг	$8,0$	$10,0$
Концентрация меди, мкг/кг	$7,6$	$5,0$
Концентрация аммиака, мг/кг	—	$0,7$
pH ($25^\circ C$)	$7,0$	$8,6$
Электропроводность, мкСм/см	$0,1$	$1,2$

При низких скоростях коррозии, обусловленных высокими значениями pH (более 9), введение кислорода нецелесообразно, о чем свидетельствуют данные табл. 10 [105]. Там же показано вредное влияние ионов Cl^- на защитный кислородный эффект. Вывод об отрицательном влиянии ионов хлора и сульфата следует и из данных [106].

Промышленное применение дозировки кислорода в конденсат на Костромской и Конаковской ГРЭС в количествах 70—500 мкг/кг [104, 108] дало положительный результат. Скорость коррозии (средняя за 5000 ч) образцов из стали-20, установлен-

Таблица 10

Влияние кислорода на вынос железа ($г/м^2 \cdot день$) в питательной воде (сталь 35,8, скорость потока $1,6$ м/с, температура $65^\circ C$)

Состав воды	pH 7		pH 9,5	
	без O_2	O_2 200 мкг/кг	без O_2	O_2 200 мкг/кг
Обессоленная	$0,1$	$0,0015$	$0,0010$	$0,0011$
То же с добавкой 5 мг/кг NaCl	$0,19$	$0,31$	$0,02$	$0,0090$

ных в конденсатно-питательном тракте станций при температурах 120, 230 и 330°С, составила соответственно 4, 5,7 и 6,1 мг/м²·ч. Положительные результаты были получены и в паро-водяных потоках при температуре 280°С [101].

Изменение концентрации кислорода в пределах значений, принятых для защиты, согласно данным [107], практически не влияет на величину эффекта.

Кислородный режим в настоящее время нашел применение на ряде электростанций в нашей стране, а также в ФРГ, Англии, Швеции, Японии [105]. Развитие этого метода на определенном этапе привело к использованию наряду с кислородом и перекиси водорода. Большинство исследователей рассматривают режим с дозированием перекиси водорода как частный случай кислородной защиты [99, 112—114]. Учитывая особенность H₂O₂ разлагаться с образованием кислорода, авторы указанных работ считают его действующим началом при использовании перекиси водорода. При этом подчеркивается, что переход на перекись водорода целесообразен лишь постольку, поскольку ее легче вводить в воду, чем кислород [99, 112, 113]. В работе [115] указывается, кроме того, что после введения H₂O₂ эффект достигается быстрее, чем в результате введения кислорода.

Наряду с этим существует и точка зрения, согласно которой действие O₂ и H₂O₂ не следует отождествлять [107, 116, 117]. По мнению Маргуловой [107, 118—120], часть перекиси разлагается с выделением кислорода, а часть расходуется на образование гидропероксокомплексов железа (при не очень высоких температурах). При повышении температуры до 140°С и выше указанные комплексы разлагаются с образованием защитных пленок на поверхности стали, так что, по мнению Маргуловой [108], перекись водорода следует рассматривать и как агент, непосредственно взаимодействующий с металлом. Возможность участия H₂O₂ в реакции с железом принимается и в работе [117].

Эффективность действия перекиси водорода иллюстрируется данными рис. 16 [99]. Положительные результаты при использовании H₂O₂ получены в большом числе работ [107, 116, 121, 122]. Рекомендуемая концентрация перекиси составляет 200—400 мгк/кг [107]. Применение этого окислителя требует поддержания рН на уровне 7 [107].

Нейтральный режим с дозированием кислорода и перекиси водорода имеет ряд преимуществ перед гидразинно-аммиачным. Кроме лучшего защитного эффекта (табл. 11) [108], он требует расхода очень малых количеств аммиака и способствует увеличению длительности фильтроцикла конденсатоочистки [107].

Введение нейтрального режима позволило поставить вопрос о возможности замены в атомной энергетике аустенитных нержавеющих сталей на перлитные [116, 121, 123].

Специальное внимание при разработке нейтрального режима

было уделено вопросу о возможности эксплуатации в этом режиме медных сплавов. По данным [112], в указанных условиях можно применять не только стали, но и латуни. В работе [124],

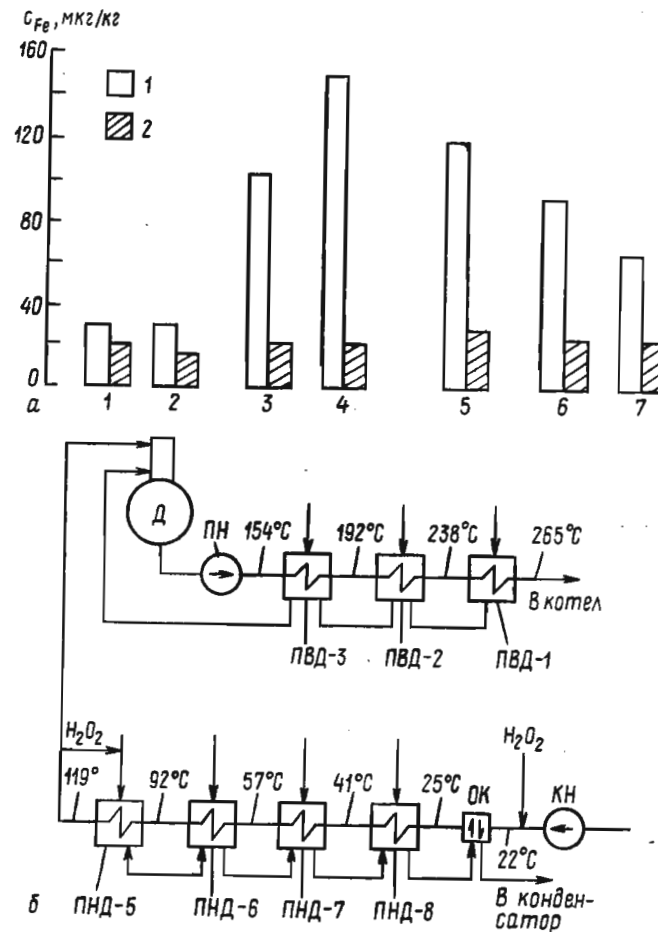


Рис. 16. Изменение концентрации железа (а) на различных участках (б) конденсатно-питательного тракта до ввода H₂O₂ (1) и после дозирования H₂O₂ (2). (Д — деаэрактор, ПНД — подогреватель низкого давления, ПВД — подогреватель высокого давления)

напротив, сделан вывод о низкой коррозионной стойкости латуней в присутствии кислорода и перекиси водорода. При этом, однако, с учетом данных [112] высказано предположение, что вопрос о возможности применения латуней может быть решен по линии некоторого изменения их состава. Есть указание и на недостаточную стойкость при использовании нейтрального водного

режима сплавов на основе стеллита [125], что связывается с нестойкостью в присутствии перекиси водорода смешанного карбида вольфрама и хрома.

Поскольку в условиях эксплуатации энергетических установок (в том числе и при применении кислородной защиты) метал-

Таблица 11

Количество железа (мкг/кг) в питательной воде, перегретом паре и в отложениях в котле при гидразинно-аммиачном режиме (I) и нейтральном режиме с дозированием O_2 (II) и H_2O_2 (III) на Костромской ГРЭС

Место определения концентрации железа	Энергоблок № 5		Энергоблок № 7	
	Режим I	Режим II	Режим I	Режим II
Питательная вода	7,6	3,2	8,2	3,5
Перегретый пар	5,8	2,8	6,9	3,2
Отложения в котле	1,8	0,4	1,3	0,3

лические поверхности, как правило, покрываются окисными пленками, подавляющее большинство исследователей при обсуждении механизма действия кислорода и перекиси водорода перво-степенное значение придают вопросу о роли этих окислителей в образовании пленок (которым приписываются защитные свойства). Общим недостатком большинства таких работ является недоучет роли потенциала металла в кинетике протекающих на нем процессов.

Как правило, принимаются во внимание только равновесные потенциалы реакций в системе металл—вода, характеризующие термодинамическую возможность образования на поверхности металла того или иного соединения. В действительности же, как подчеркивалось выше, потенциал металла играет решающую роль в коррозионном процессе, влияя, в первую очередь, на кинетику составляющих его реакций — собственно растворения металла и восстановления окислителя-деполяризатора. Пассивация металла, лежащая в основе метода кислородной защиты, как правило, связана с образованием на поверхности металла адсорбционных слоев (на которых только затем могут возникнуть и фазовые образования), так что потенциалы пассивации могут не совпадать (и обычно не совпадают) с рассчитанными по уравнению Нернста равновесными потенциалами тех или иных реакций.

В то же время попытки приложения законов электрохимии к толкованию коррозионных явлений при кислородной защите, как правило, ограничиваются рассмотрением диаграмм Пурбэ (дающих зависимости равновесных потенциалов φ_p от pH среды)

[110, 111, 126—128]. Диаграмма Пурбэ для системы Fe— H_2O при температуре $150^\circ C$ представлена на рис. 17 [126]. При ее практическом использовании до-пускается, что электрохимические процессы, протекающие на железе в реальных условиях, близки к равновесным, что в действительности не может иметь места. Количественную информацию применительно к промышленным условиям получить из приведенной диаграммы Пурбэ нельзя еще и потому, что она не учитывает взаимодействия с железом и его соединениями кислорода. Построение же диаграммы Пурбэ для системы Fe— H_2O — O_2 осложняется отсутствием необходимых данных [129]. Тем не менее существует мнение (например, [110]), что, измерив φ_p и pH водной среды (теплоносителя) даже в промышленном контуре и обратившись к диаграмме Пурбэ, можно получить качественную характеристику состояния поверхностного слоя конструкционного материала, контактирующего с данной средой. Было предложено также использовать совокупность трех параметров: φ_p , pH и удельную электропроводность как «интегральную характеристику коррозионной среды».

Известно, что, если в раствор, содержащий, например, ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , погрузить платиновый электрод, то после установления равновесия на электроде возникнет равновесный потенциал, характеризующий окислительно-восстановительные свойства раствора, который может быть вычислен по уравнению Нернста. В реальных случаях приходится иметь дело, как правило, с необратимыми системами. Тем не менее, авторы [109, 110, 130] считают, что на электродах из благородных металлов, даже в этих случаях возникают равновесные потенциалы, обладающие «хорошей воспроизводимостью», и их можно использовать для контроля коррозионной агрессивности среды, в том числе и на тепловых станциях [131]. Многие из этих положений были предметом острых дискуссий [129], однако практическое использование таких измерений и диаграмм Пурбэ для анализа явлений в реальных контурах имеет место и в настоящее время.

По мнению Маргуловой [111], при рассмотрении механизма защиты железа и его сплавов от коррозии в системах с водой

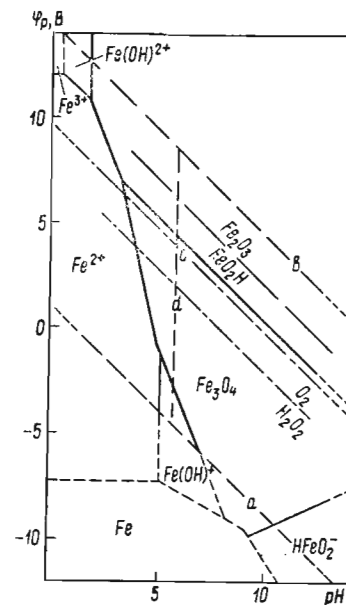


Рис. 17. Диаграмма Пурбэ для системы железо—вода при $150^\circ C$ (0,5 МПа)

высокой чистоты необходимо учитывать образование гидрокомплексов железа и их решающую роль в процессе коррозии. В работах Маргуловой подчеркивается, что так как для современной энергетики характерно использование нейтральных и щелочных сред в циркуляционных контурах и наличие продуктов коррозии в воде в очень малых концентрациях, в растворе, по-видимому, могут присутствовать только гидроокиси или гидрокомплексные ионы. Окислы металлов представляют собой нерастворимую твердую фазу, обычно взвешенную в потоке теплоносителя или находящуюся в виде осадков в различных точках контура, как правило, в зонах с малыми скоростями потока. В условиях воды высокой чистоты гидрокомплексы железа способны образовывать на внутренних поверхностях контуров первичный окисный слой, толщина которого при дальнейшей эксплуатации с оптимальным водным режимом увеличивается, что препятствует коррозии металла. В этом случае наблюдается параболическая зависимость скорости коррозии от времени эксплуатации, переходящая в некоторую зависимость с насыщением.

В работе [111], а также в работах [128, 132] постулируется, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} образуют в воде гидрокомплексы: $[FeOH]^+$, $[Fe(OH)_2]$, $[Fe(OH)_3]^-$, $[Fe(OH)_4]^{2-}$ для $Fe(II)$ и $[FeOH]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)_3]$, $[Fe(OH)_4]^-$ для $Fe(III)$. С учетом результатов работ [133] предполагается, что для простых сталей наиболее прочными и сплошными защитными окисными пленками являются пленки из магнетита и маггемита ($\gamma-Fe_2O_3$) как отвечающие окислам трехвалентного железа. Отсюда высказывается предположение, что дозировка в воду контура окислителя является более предпочтительной, чем традиционные водные режимы, так как окислители способствуют переводу $Fe(II)$ в $Fe(III)$.

В работе [111], в соответствии и с другими опубликованными представлениями принимается, что защитная пленка на поверхности металла в воде высокой чистоты, содержащей окислитель, является двухслойной — на поверхности металла находится окисная пленка, а на поверхности этой пленки — гидратированная пленка (гидроокисная). Предложен следующий механизм ее роста и, естественно, увеличения эффективности защиты от общей коррозии. Из гидрокомплексов соединений $Fe(III)$, находящихся в объеме теплоносителя, образуются соединения типа $FeOOH$ (аморфная и кристаллические α -, β -, γ - и δ -модификации), которые, находясь в контакте с окисной пленкой на поверхности металла, «вырождаются» в безводные окиси, например, $\gamma-Fe_2O_3$, способствуя ее росту.

В присутствии перекиси водорода в воде наряду с описанными выше комплексами железа могут образовываться и гидропероксокомплексы этого металла. В работе [108] принимается, что коррозия железа в этих условиях идет в две стадии: сначала скорость коррозии невелика и в воде образуются комплексы

перекиси водорода с железом при участии ионов OH^- . Далее происходит термическое разложение комплексов с образованием защитной железокисной пленки по всему конденсатно-питательному тракту, включая котел. В таких условиях автор считает возможным применять для подогревателей высокого давления и первого подогревателя низкого давления углеродистую сталь. В работе [107] было показано некоторое преимущество режима с дозированием перекиси водорода — меньшая скорость роста температуры на нижней радиационной части котла.

5. ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ВОДНЫХ РЕЖИМОВ С ДОЗИРОВАНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Из проведенного анализа опубликованных данных следует, что при использовании современных средств водоподготовки как в составе конденсатно-питательного тракта, так и для приготовления добавочной воды основными примесями питательной воды парогенератора являются продукты коррозии конструкционных материалов тракта. С этой точки зрения для энергоблоков высоких параметров с прямоточными парогенераторами основными задачами организации водного режима остаются:

- уменьшение концентрации продуктов коррозии в питательной воде и уменьшение железокисных отложений в нижней радиационной части парогенератора;
- уменьшение коррозии поверхностей парогенератора;
- улучшение теплофизических характеристик окисных пленок на теплопередающих поверхностях;
- увеличение межпромывочного периода парогенератора;
- повышение солевой емкости конденсатоочистки;
- предотвращение стояночной коррозии.

Не все перечисленные задачи в одинаковой степени решаются при использовании водных режимов с дозированием окислителей (O_2 или H_2O_2) в конденсатно-питательном тракте электростанции. Важную роль при этом играет состав конструкционных материалов паро-водяного контура.

Однако уже в настоящее время можно указать на определенные экономические и экологические преимущества водных режимов с дозированием окислителей для прямоточных парогенераторов высоких параметров.

1. Увеличение межпромывочного периода парогенератора более чем в два раза, что возможно позволит проводить химические очистки его нижней радиационной части только в периоды капитальных ремонтов.

2. Значительное увеличение ресурса ионообменных фильтров конденсатоочистки по сравнению с гидразинно-аммиачным водным режимом, экономия реактивов: аммиака и гидразина, а также уменьшение количества сбросных вод.

3. Возможность использования углеродистых сталей в каче-

стве конструкционного материала оборудования конденсатно-питательного тракта.

Следует, однако, отметить и некоторые ограничения в применениях водного режима с дозированием окислителей. К ним относятся: необходимость замены латунных подогревателей низкого давления на стальные, непригодность использования режима с дозированием газообразного кислорода для барабанных котлов из-за эффекта концентрирования солей при упаривании (повышение удельной проводимости теплоносителя) и удалении значительной части кислорода вместе с паром.

В зависимости от схемы конденсатно-питательного тракта, его теплофизических характеристик и применяемых конструкционных материалов могут использоваться различные точки ввода окислителей в тракт: перед конденсатным насосом, в греющий пар подогревателей низкого давления и в питательную воду. Для решения всех поставленных в начале данного раздела задач организации водного режима могут использоваться комплексные методы: с дозировкой окислителей, аммиака, гидразина и аммонийной соли ЭДТА. Имеются и другие пути совершенствования водно-химического режима конденсатно-питательного тракта, например, исключение деаэратора из тракта, использование более термостойких ионитов и, соответственно, установка фильтров для очистки конденсата после подогревателей низкого давления, а также для очистки конденсата греющего пара.

Сравнение результатов промышленной эксплуатации электростанций с водными режимами с дозированием окислителей и экспериментальных данных, полученных на одноконтурных атомных электростанциях, позволяет авторам ряда работ [116, 123] утверждать, что относительно низкий уровень коррозии в одноконтурных атомных станциях обусловлен наличием в воде реакторов растворенного кислорода и перекиси водорода (продуктов радиолитического распада воды) в количествах до 0,1—0,2 мг/кг. Применение 100%-ной конденсатоочистки в таких реакторах является обязательным. Данные, подтверждающие эту точку зрения, получены на реакторе типа РБМК (на двух блоках атомной электростанции) и описаны в работе [123].

В связи с этим делается вывод, что подавлять радиолитический распад воды в кипящем реакторе не следует. Кроме того, рекомендуется более широко применять углеродистые стали для одноконтурных атомных электростанций при бескоррекционном водном режиме.

Возможность существования перекиси водорода в водном теплоносителе атомных электростанций при высокой температуре обсуждается также в работе [134]. Описан положительный опыт эксплуатации кипящего реактора ВК-50, имеющего значительное количество оборудования из углеродистой стали в составе контура, с дозировкой кислорода в конденсатно-питательный тракт.

Однако если предложение об использовании продуктов радиолитического распада воды для снижения общей коррозии сталей в кипящих реакторах представляется достаточно обоснованным, то использование перекиси водорода, образующейся в активной зоне реактора с водой под давлением, вероятно, невозможно.

Следует также принимать во внимание, что при наличии окислителей (O_2 , H_2O_2) в воде реактора попадание даже небольших количеств азота (воздуха) в контур может привести к образованию нитратов и нитритов в воде контура за счет протекания радиационно-химических реакций, снижению рН воды и опасному нарушению водного режима.

В заключение следует подчеркнуть, что с учетом большого числа преимуществ метода кислородной защиты по сравнению с другими существующими методами, созданной теоретической базы, способной обеспечить его дальнейшее развитие, а также имеющегося положительного опыта практического использования нейтрального водного режима с дозированием окислителей для предотвращения коррозии энергетического оборудования можно сделать вывод об экономической целесообразности дальнейшего внедрения и расширения областей применения рассмотренного метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Петров П. С., Смирнова Н. К., Вязанкин Л. М. Сб.: «Коррозия реакторных материалов» М., «Атомиздат», 1960, с. 29.
2. Колотыркин Я. М., Княжева В. М. «Ж. физ. хим.», 1956, 30, 1990.
3. Колотыркин Я. М., Княжева В. М., Бунз Н. Я. Тр. 4-го Совещания по электрохимии. М., 1959, с. 594.
4. Колотыркин Я. М. «Ж. Всес. хим. об-ва им. Менделеева», 1971, 16, 627.
5. Колотыркин Я. М. «Ж. Всес. хим. об-ва им. Менделеева», 1975, 20, 59.
6. Колотыркин Я. М. «Вест. АН СССР», 1977, № 7, 73.
7. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 4. М., ВИНТИ, 1975, с. 5.
8. Колотыркин Я. М., Княжева В. М. «Изв. Северо-Кавказ. науч. центра высшей школы», 1974, 2, 11.
9. Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1967, 3, 131.
10. Колотыркин Я. М. Сб.: «Коррозия химической аппаратуры». М., МИХМ, 1975, с. 5.
11. Флорианович Г. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М. «Электрохимия», 1967, 3, 1359.
12. Флорианович Г. М. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 6. М., ВИНТИ, 1978, с. 136.
13. Фрейман Л. И., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1965, 1, 161.
14. Томашов Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполаризацией. М., Изд-во АН СССР, 1947.
15. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959.
16. Акользин П. А. Коррозия металла паровых котлов. М., Госэнергоиздат, 1957.
17. Акользин П. А. Предупреждение коррозии металла паровых котлов. М., «Энергия», 1975.
18. Коррозия и износ в водоохлаждаемых реакторах. Под ред. Де-Поля. Л., Гос. изд. судостроит. пром., 1959.

19. Robertson W. D. «J. Electrochem. Soc.», 1951, 98, 94.
20. Gatos H. C. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 103, 286.
21. Makrides A. C., Stern M. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, 877.
22. Миролубов Е. Н., Томашов Н. Д., Жук Н. П. Тр. 4-го Совещания по электрохимии. М., 1959, 609.
23. Ghali E., Girard B. «Metaux», 1975, 50, 384.
24. Powers R. A., Hackermann N. «J. Electrochem. Soc.», 1953, 100, 314.
25. Hoar T. R., Evans U. R. «J. Chem. Soc.», 1932, 2476.
26. Brasher D. M., De C. P. «Nature», 1957, 180, 28.
27. Brasher D. M., Kingsbury A. M., Mercer A. D. «Nature», 1957, 180, 27.
28. Brasher D. M., Mercer A. D. «Trans. Farad. Soc.», 1965, 61, 803.
29. Иванов Е. С., Ключников Н. Г. «Защита металлов», 1969, 5, 547.
30. Pryor M. J., Cohen M. «J. Electrochem. Soc.», 1953, 100, 203.
31. Mayne J. E., Pryor M. J. «J. Chem. Soc.», 1949, 1831.
32. Uhlig H. H., Triadis D. N., Stern M. «J. Electrochem. Soc.», 1955, 102, 59.
33. Бунэ Н. Я., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1956, 111, 1050.
34. Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М., Смирнова Н. К. «Докл. АН СССР», 1958, 120, 845.
35. Kolotyrykin Ja. M. «Z. Electrochem.», 1958, 62, 664.
36. Колотыркин Я. М. Проблемы физической химии. М., Госхимиздат, 1958, с. 81.
37. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. «Хим. наука и промышленность», 1958, 3, 483.
38. Бунэ Н. Я., Колотыркин Я. М. «Ж. физ. хим.», 1961, 35, 1543.
39. Stern M. «J. Electrochem. Soc.», 1958, 105, 638.
40. Батраков В. П. Тр. 3-го Междунар. Конгресса по коррозии. Т. 1. М., «Мир», 1968, с. 309.
41. Кононова М. Д., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1968, 4, 315.
42. Михеева Ф. М., Флорианович Г. М., Михалицын В. В. «Защита металлов», 1976, 12, 369.
43. Kolotyrykin Ja. M., Florianovich G. M., Goryachkin V. A., Mikhayeva F. M. «J. Electroanal. Chem.», 1976, 69, 407.
44. Florianovich G. M., Kolotyrykin Ja. M., Goryachkin V. A., Mikhayeva F. M., Shirinov T. I. «Proc. of the first Soviet-Japanese Seminar on Corrosion and Protection of Metals». М., «Наука», 1979, с. 185.
45. Горячкин В. А., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1974, 218, 604.
46. Колотыркин Я. М., Косый Г. Г. «Защита металлов», 1965, 1, 272.
47. Горячкин В. А., Флорианович Г. М. «Защита металлов», 1977, 13, 703.
48. Розенфельд И. Л., Хамидуллин А. И., Персианцева В. П. «Защита металлов», 1967, 3, 679.
49. Розенфельд И. Л., Персианцева В. П., Хамидуллин А. И. «Защита металлов», 1970, 6, 582.
50. Сухотин А. М., Михайлова В. М. Сб.: «Пассивность и коррозия металлов». Л., «Химия», 1971, с. 51.
51. Cartledge G. H. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 328.
52. Cartledge G. H. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, 13.
53. Cartledge G. H. «Corrosion», 1968, 24, 223.
54. Бяллозор С. Г. «Электрохимия», 1976, 12, 1054.
55. Комяев Б. Я. «Защита металлов», 1975, 11, 737.
56. Joanneau A., Petrit M. «J. Chim. phys. et phys. chim. biol.», 1976, 73, 878.
57. Михеева Ф. М., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1979, 15, 437.
58. Горячкин В. А. Дисс. канд. хим. наук. М., 1978.
59. Андреева В. А., Шиганова Л. Н., Красильщиков А. И. «Защита металлов», 1968, 4, 255.
60. Cartledge G. H. «J. Amer. Chem. Soc.», 1955, 77, 2658.
61. Cartledge G. H. «J. Phys. Chem.», 1955, 59, 979.

62. Cartledge G. H. «J. Phys. Chem.», 1956, 60, 1571.
63. Sympson R. F., Cartledge G. H. «J. Phys. Chem.», 1956, 60, 1037.
64. Cartledge G. H., Sympson R. F. «J. Phys. Chem.», 1957, 61, 978.
65. Cartledge G. H. «Corrosion», 1973, 29, 361.
66. Фрейман Л. И., Колотыркин Я. М., Жильцова О. А. «Защита металлов», 1979, 15, 440.
67. Махбуба М. А., Иофа З. А. «Защита металлов», 1968, 4, 444.
68. Franck U. F., Weil K. G. «Z. Elektrochemie», 1952, 56, 814.
69. Berge P. «C. r. Acad. sci.», 1959, 249, 262.
70. Fischer M. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1979, 260, 93.
71. Михайловский Ю. Н., Полова В. М. «Докл. АН СССР», 1980, 255, 1155.
72. Герасимов В. В., Громова А. И., Мясникова Т. Н. «Докл. АН СССР», 1972, 205, 1411.
73. Герасимов В. В. «Тр. МЭИ». Вып. 257. М., 1975, с. 69.
74. Kolotyrykin Ja. M., Bune N. Ja., Florianovich G. M. «Compt. Rend. du Sympos. Europ. sur les Inhibiteurs de Corrosion», Ferrara+Italie), 1960, Annali dell'Universita di Ferrara, N. S. Sez. V, 1961, с. 493.
75. Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1960, 130, 585.
76. Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1963, 151, 144.
77. Флорианович Г. М. «Защита металлов», 1965, 1, 156.
78. Раскин Г. С., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М., Медведев Э. А., Зубко А. М., Веденеева М. А. «Защита металлов», 1972, 8, 259.
79. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Ширинов Т. И. «Докл. АН СССР», 1978, 238, 139.
80. Seebold R. E. «Corrosion», 1959, 15, 33.
81. Moore G. E. «Carbon Steel in High Temperature Water», CF 57—1—26 Oak Ridge Nat. Lab., Jan. 31 (1957) [Цит. по Nucl. Sci. Abs., 1958, 12, реф. № 11427].
82. Еремин А. А., Куркин Г. М., Титов В. А., Кукунт В. А. Сб.: «Коррозия и защита сталей». Ред. Н. Д. Томашов, М., «Машгиз», 1959.
83. Акользин П. А., Герасимов В. В., Касперович А. И. и др. Водный режим тепловых электростанций (обычных и атомных). Ред. Т. Х. Маргулова. М.—Л., «Энергия», 1965.
84. Вихрев В. Ф., Шкроб М. С. Водоподготовка. М., «Энергия», 1973.
85. Герасимов В. В., Касперович А. И., Мартынова О. И. Водный режим атомных электростанций. М., «Атомиздат», 1976.
86. Мартынова О. И., Живилова Л. М., Субботина Н. П. Химический контроль водного режима АЭС. М., «Атомиздат», 1980.
87. Маргулова Т. Х. Атомные электрические станции. М., «Высшая школа», 1978.
88. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей. Изд. 13-е. М., «Энергия», 1977.
89. Маргулова Т. Х., Ялова А. Я., Булавко А. Ю., Кроль А. Я. «Теплоэнергетика», 1972, № 9, 77.
90. Маргулова Т. Х., Ялова А. Я., Булавко А. Ю., Холцев В. В. «Теплоэнергетика», 1973, № 9, 20.
91. Vruland D. C., Gaul G. G., Pearl W. L. «Corrosion», 1962, 18, 368.
92. Ruther W. E., Hart R. K. «Corrosion», 1963, 19, 127.
93. Ketil Videm. Mild Steels in the Primary Circuit of Water cooled Reactors, A/Conf. 49/P/296; Now., may, 1972.
94. Несмеянова К. А., Мацкевич Е. Б., Касаткина В. Г. Тр. 3-го Междунар. Конгресса по коррозии металлов. Т. 4. М., «Мир», 1968.
95. Ананьев Е. П. Атомные установки в энергетике (реакторные установки и проблемы преобразования тепла в электроэнергию на АЭС). Ред. чл.-кор. АН СССР Г. Н. Кружилин. М., «Атомиздат», 1978.
96. Козн П. Технология воды энергетических реакторов. М., «Атомиздат», 1973, с. 260.
97. Matsudaira M., Suzuki M., Sato Y., Hashimoto M., Okumura M., Miyaza-

- ki M. «Boshoku gijutsu, Corros. Eng.», 1979, 20, 32.
98. Несмеянова К. А., Касаткин В. И., Гащенко В. А., Касаткина В. Т. «Теплоэнергетика», 1973, № 11, 79.
 99. Freier R. K. Deckschichtbildung auf Shahe durch Sauerstoff im neutralem salzfreiem wasser Sanderheft. Bd. 5. VGB — Speisewassertagung. 1969, S. 21.
 100. Герасимов В. В., Громова А. И., Шаповалов Э. Т. «Теплоэнергетика», 1962, № 4, 61.
 101. Несмеянова К. А. «Атомная энергия», 1970, 29, 86.
 102. Герасимов В. В., Громова А. И. и др. «Атомная энергия», 1970, 28, 13.
 103. Герасимов В. В., Громова А. И., Мясникова Г. Н. «Докл. АН СССР», 1972, 205, 1411.
 104. Шицман М. Е., Тимофеев Ю. И., Мидлер Л. С. «Энергетик», 1976, № 5, 25.
 105. Мартынова О. И. «Энергохозяйство за рубежом» (приложение к журналу «Электрические станции»), 1978, № 6, 4.
 106. Мартынова О. И. «Теплоэнергетика», 1978, № 8, 90.
 107. Маргулова Т. Х., Зубов И. В. и др. «Теплоэнергетика», 1977, № 6, 55.
 108. Маргулова Т. Х. «Теплоэнергетика», 1978, № 10, 41.
 109. Мартынова О. И., Рогацкий В. С., Отченашенко А. В. «Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт», 1976, № 4.
 110. Мартынова О. И., Мамет В. А., Петрова Т. И., Самойлов Ю. Ф. «Теплоэнергетика», 1976, № 3, 53.
 111. Маргулова Т. Х. «Теплоэнергетика», 1980, № 5, 47.
 112. Borries B. «Einfluss des Sauerstoffs bei der neutralen Fahrweise», VGB — Kraftwerktechnik, 1974, 54, No. 5.
 113. Torberg M. H., Freier R. K. «500-MW-Blockenfahrt mit Voroxydation». VGB — Kraftwerktechnik, 1975, 55, No. 12, 777.
 114. Bursik A. «Energie», 1978, 30, 138.
 115. «Arbeitskreis «Neutrale Fahrweise». VGB Tactigkeitsbericht, 1976/1977.
 116. Маргулова Т. Х. «Теплоэнергетика», 1975, № 5, 63.
 117. Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Томилов С. Б., Бредихин Э. П., Горшков А. И. «Теплоэнергетика», 1980, № 6, 9.
 118. Маргулова Т. Х., Дик В. П., Котенков В. Н., Тяпков В. Ф. «Теплоэнергетика», 1976, № 7, 80.
 119. Маргулова Т. Х. Тр. МЭИ. Вып. 257. М., 1975, с. 64.
 120. Маргулова Т. Х., Рябова И. В., Котенков В. Н. Тр. МЭИ. Вып. 293. М., 1976, с. 60.
 121. Котенков В. Н. Дисс. канд. техн. наук. М., 1977.
 122. Маргулова Т. Х., Мартынова О. И. и др. «Теплоэнергетика», 1977, № 12, 2.
 123. Зубов И. В., Кузьмичева Л. В., Маргулова Т. Х. «Теплоэнергетика», 1976, № 11, 69.
 124. Resch G., Zinke K. Verhalten von Stelit bei der Konditionierung von Wasser-Dampf-Kreisläufen mit Oxidationsmitteln. VGB Kraftwerktechnik, 1979, 59, No. 3, 212.
 125. Ahrnbom L., Levis D. AE-Repts No. 514, Astiebolaget Atomenergi, Studvik Nyköping, Sweden, 1977.
 126. Бланк Ю. И., Пасечник И. В. и др. «Теплоэнергетика», 1978, № 9, 75.
 127. Белянин В. С. «Теплоэнергетика», 1979, № 10, 73.
 128. Сирота А. М. «Теплоэнергетика», 1979, № 2, 64.
 129. Живилова Л. М., Назаренко П. Н. «Теплоэнергетика», 1977, № 12, 65.
 130. Живилова Л. М., Назаренко П. Н. и др. «Теплоэнергетика», 1976, № 1, 36.
 131. Белянин В. С.; Котенков В. Н. «Теплоэнергетика», 1980, № 9, 59.
 132. Данков П. Д. и др. «Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт», 1959, 21.
 133. Рассохин Н. Г., Пикаев А. К., Глазунов П. Я. и др. «Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт», 1978, № 1, 168.
 134. Бланк Ю. И., Кишиновский А. А., Пасечник И. В. и др. «Теплоэнергетика», 1979, № 2, 61.

УДК 620.193.013:669

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

О. В. Каспарова, Я. М. Колотыркин

1. ВВЕДЕНИЕ

Все реальные кристаллы в той или иной степени несовершенны, так как содержат большое количество самых разнообразных дефектов кристаллического строения, оказывающих при определенных условиях решающее влияние на структурно-чувствительные свойства металлических материалов (например, прочность, пластичность, коррозионную стойкость и др.) [1, 2].

В последние годы существенно углубились и расширились наши представления о конфигурации и свойствах дефектов кристаллической решетки и их роли в коррозионных процессах. В значительной степени это стало возможным благодаря разработке высокоразрешающих методов исследования тонкой структуры кристаллических тел — высоковольтной электронной микроскопии, автоионной микроскопии, электронномикроскопической автордиографии и др. [2—14].

Несовершенство кристаллического строения в реальных металлических материалах являются причиной их структурной и химической неоднородности [2, 15—19]. Последняя возникает вследствие взаимодействия структурных дефектов с примесными атомами и зависит от характера дефекта, природы металла и вида примеси. При этом особенно важно подчеркнуть, что полное насыщение структурных дефектов примесными атомами и возникновение существенной химической неоднородности достигается при чрезвычайно малой концентрации примесей в металле [20].

Структурная и химическая неоднородность металлов и сплавов при определенных условиях воздействия агрессивной среды неизбежно приводит к электрохимической гетерогенности поверхности и в конечном счете — к локальному протеканию коррозионных процессов [21—27].

В данной работе рассмотрены основные виды и свойства несовершенств кристаллического строения и их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов. В связи с обширностью темы ссылки в ряде случаев даны на монографии и обзорные статьи.

2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ И ИХ СВОЙСТВА

Как известно [1, 28], дефекты кристаллического строения металлических материалов классифицируют по геометрическим признакам на точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объемные (трехмерные). Дефекты первых трех групп относят к микроскопическим (они имеют атомные размеры как минимум в одном измерении), а объемные дефекты (поры, трещины, царапины) — к макроскопическим. Линейный размер последних во всех трех измерениях существенно превосходит межатомное расстояние.

Указанная классификация дефектов является широко распространенной и общепризнанной, несмотря на свою некоторую условность, заключающуюся в том, что при определении мерности дефекта учитывают только его макроскопические размеры [1]. Между тем, например, границы зерен, которые в соответствии с этой классификацией относят к поверхностным дефектам, в действительности являются не поверхностью, а межкристаллитной зоной атомной толщины. Что касается дислокаций (основного вида линейных дефектов), то вдоль дислокационных линий также имеется искаженная область кристаллической решетки атомной величины.

Следует отметить, что в специальной литературе дефекты, имеющие макроскопический размер, по крайней мере, в одном измерении (дислокации, системы дислокаций, микротрещины, границы зерен и др.), часто называют протяженными структурными дефектами.

Основные виды дефектов кристаллического строения и их свойства описаны ниже.

2.1. Точечные дефекты

К точечным дефектам относятся вакансии, межузельные атомы, примесные атомы внедрения и замещения, а также их комплексы [28—34].

Энергия образования вакансий меньше, а энергия активации миграции вакансий больше соответствующих энергий для межузельных атомов [35]. Первое обстоятельство обуславливает громадное различие в концентрации вакансий и межузельных атомов в кристаллической решетке (табл. 1) [1].

В работе [36] дан обзор теоретических моделей, позволяющих оценить энергию образования точечных дефектов в металле. Основное внимание уделено рассмотрению методов расчета энергии образования моновакансий для переходных металлов. Здесь уместно отметить, что в условиях теплового равновесия большинство вакансий в чистых металлах находится в виде моновакансий.

Таблица 1

Концентрация моновакансий и межузельных атомов в меди при различных температурах [1] (в долях от числа атомов в кристалле)

Вид точечного дефекта	Температура, °C		
	0	500	1000
Одиночные вакансии	10^{-18}	$10^{-6,5}$	$10^{-3,9}$
Дивакансии	10^{-29}	10^{-10}	$10^{-6,3}$
Межузельные атомы	10^{-180}	10^{-65}	10^{-39}

Точечные дефекты искажают кристаллическую решетку [31, 37, 38]. Теоретические расчеты, выполненные с помощью ЭВМ, показывают, что заметные смещения атомов вокруг дефекта наблюдаются на расстоянии 1—2 атомных диаметров, т. е. в ядре дефекта [28, 31, 37]. В первой координационной сфере атомы, как правило, смещены к вакансии, а во второй — от нее. Для меди, например, ближайшие к вакансии соседи смещены на ~1% от величины параметра кубической решетки (a), а для алюминия, железа и молибдена — на 2, 2—4 и 6% соответственно [37]. Смещения ближайших соседей межузельных атомов (в направлении от дефекта) по величине значительно больше, чем вакансий [31, 37]. Так, в алюминии смещение ближайших атомов от межузельного атома, занимающего октаэдрическую пустоту, составляет ~20% от величины a [37].

Точечные дефекты одного или разных видов взаимодействуют между собой и со всеми другими видами несовершенств кристаллического строения [31, 33, 34, 37, 39—43]. Склонность точечных дефектов к образованию скоплений связана со стремлением системы перейти в состояние с пониженной свободной энергией [43, 44]. Этот процесс становится чрезвычайно важным при низкой температуре и высокой концентрации избыточных (неравновесных) вакансий, возникающих в кристаллической решетке при закалке, пластической деформации и облучении [31].

К настоящему времени большое количество ценной информации о конфигурации и свойствах скоплений точечных дефектов получено с помощью электронномикроскопического исследования

и методов машинного моделирования [33, 34, 43]. Наиболее полно изучена конфигурация скоплений точечных дефектов, а также факторы, влияющие на их зарождение и рост, в чистых металлах с ОЦК- и ГЦК-структурой [34]. Проведение дальнейших исследований на металлах с указанным типом кристаллической решетки должно быть связано с изучением влияния примесных и легирующих элементов на геометрию, распределение и стабильность кластеров [34]. В литературе систематические данные по этому вопросу пока весьма ограничены.

Анализ существующих теорий и экспериментальных данных показывает, что наиболее детально изучено поведение точечных дефектов вблизи дислокаций [16, 45]. В меньшей мере исследовано взаимодействие атомов примеси и вакансий с такими дефектами, как системы дислокаций, микротрещины, двойники, границы зерен, хотя именно поведение этих протяженных дефектов определяет основные структурно-чувствительные свойства твердых тел [16]. В частности, остается неясным даже такой принципиальный вопрос: больше ли вакансий в границе зерна или они только быстрее там движутся [30]?

Как известно [46], при взаимодействии вакансий с атомами примеси возможно образование комплексов «вакансия — атом примеси». С понижением температуры концентрация этих комплексов резко возрастает и при достаточно низких температурах может на несколько порядков превышать концентрацию тепловых вакансий в кристалле, не содержащем примеси [47]. При избытке точечных дефектов в кристаллической решетке, помимо простых комплексов вакансии с атомом примеси образуются также вакансионные и межузельные дислокационные петли, взаимодействующие с примесными атомами [34, 48—51].

Следует иметь в виду, что при закалке вакансионные стоки (внешние поверхности, границы зерен, дислокации и др.) могут оказаться обогащенными или обедненными примесными атомами [30, 52—58]. Неравновесная сегрегация примесей у этих стоков возникнет в том случае, если энергия связи атома примеси с вакансией значительно больше средней энтропии тепловых колебаний и их комплексы достаточно подвижны [22, 30, 59—62].

Реальный кристалл обычно не находится в состоянии термодинамического равновесия и концентрация вакансий в нем отличается от термодинамически равновесной [30]. В этом случае химический потенциал вакансий μ_v в чистом металле, представляющем собой разбавленный раствор вакансий в матрице, определяется выражением [30]:

$$\mu_v = kT \ln \frac{N_v}{N_v^e},$$

где N_v — концентрация вакансий в металле; N_v^e — термодинамически равновесная концентрация вакансий.

Если в разбавленном твердом растворе имеются атомы раст-

воренного вещества (в частном случае, примесные), взаимодействующие с вакансиями, и если допустить, что концентрация комплексов «вакансия — атом примеси» незначительна, а взаимодействием вакансий между собой пренебречь, то тогда химические потенциалы примеси μ и вакансии μ_v могут быть записаны в виде [15]:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 + c_v E, \\ \mu_v &= \mu_v^0 + c E, \end{aligned}$$

где μ_0 и μ_v^0 — химические потенциалы соответственно атома примеси и вакансии без учета их взаимодействия; c и c_v — концентрация примесных атомов и вакансий соответственно; e — энергия связи атома примеси с вакансией.

Вакансии играют важную роль в процессах диффузионного перемещения атомов в кристаллической решетке [30, 47, 63]. Считается общепринятым, что основным механизмом диффузии в чистых металлах и твердых растворах замещения является вакансионный [47]. Полагают [64, 65], что наблюдаемые более низкие значения коэффициентов диффузии в тонких нитевидных кристаллах по сравнению с соответствующими для макрообразцов также связаны с пониженной концентрацией вакансий в этих кристаллах вследствие их более совершенного строения.

Важно подчеркнуть, что в процессе селективного растворения компонентов твердого раствора в поверхностных слоях сплава генерируется большое количество избыточных вакансий [66]. Последние сильно облегчают взаимную диффузию компонентов сплава — электроотрицательного к поверхности, а электроположительного — в глубь сплава [67]. Полученные в последние годы экспериментальные данные по изучению процесса селективного растворения некоторых бинарных сплавов в активном состоянии подтверждают возможность протекания этого процесса по механизму объемной диффузии [67].

2.2. Линейные дефекты

Основным видом линейных дефектов являются дислокации [28, 68—71]. Помимо дислокаций, к ним относятся цепочки вакансий и межузельных атомов.

В реальном кристалле дислокации образуют трехмерную сетку внутри кристалла, хотя их точную картину распределения дать очень трудно [68]. Плотность дислокаций в хорошо отожженном кристалле обычно составляет 10^4 — 10^6 , а в пластически деформированном — 10^{10} — 10^{12} на 1 см^2 [30, 71].

Одной из важнейших характеристик дислокации является ее энергия, так как именно она определяет степень термодинамической устойчивости дислокации [71]. Дислокации не являются равновесными дефектами, поскольку возрастание свободной

энергии при их образовании не компенсируется происходящим при этом ростом энтропии [29]. Энергия, связанная с линией дислокации, имеет величину порядка 1—5 эВ на атомное расстояние [68]. В сильно деформированных кристаллах величина этой энергии может составлять ~8 эВ на атомную плоскость [29].

Указанные значения энергии дислокации вычислены на основе линейной теории упругости и относятся к области, лежащей за пределами ядра дислокации [29, 68]. Расчет поля напряжений и энергии в самом ядре дислокации, где имеются очень сильные смещения атомов и искажения решетки, сделать с помощью линейной теории упругости не представляется возможным [72]. Способы исследования тонкой структуры ядра дислокации и анализ методов математического моделирования ядра дислокации даны в работе [73]. Расчет атомной конфигурации вокруг ядра винтовой дислокации в молибдене приведен в работе [74].

Дислокации взаимодействуют со всеми видами точечных дефектов и играют важную роль в установлении термодинамически равновесной концентрации этих дефектов [31, 48, 73]. Они могут быть как источниками, так и стоками для точечных дефектов [31].

Взаимодействие примесных атомов с дислокациями, имеющее упругую, электрическую и химическую природу, может привести к локальной химической неоднородности сплава вследствие сегрегации примесей у дислокаций [2, 75—77]. По ориентировочным расчетам энергия взаимодействия примесных атомов с дислокациями составляет 0,01—1,0 эВ [2]. Примесные атмосферы могут закреплять дислокации, увеличивая энергию активации их движения [78, 79], и тормозить движущиеся дислокации [16].

Результатом упругого взаимодействия примесных атомов с дислокациями является сегрегация примесей около дислокаций типа атмосфер Коттрелла [69]. Примесные атомы внедрения и замещения упруго взаимодействуют с краевыми и смешанными дислокациями. Причем атомы внедрения располагаются в междоузлии над экстраплоскостью, а атомы замещения — на конце экстраплоскости. С винтовыми дислокациями взаимодействуют атомы внедрения и не взаимодействуют атомы замещения. Последнее связано с тем, что винтовые дислокации создают поле напряжений только сдвигового характера [2].

Расчет показывает, что для полной блокировки дислокаций атомами примеси требуется ничтожно малая их концентрация (например, 10^{-5} ат.%) [2].

Типичными атмосферами Коттрелла являются атмосферы атомов углерода и азота в α -Fe. Эти атмосферы локализируются в непосредственной близости от ядра или в ядре дислокации и занимают малый объем [69]. Они формируются вблизи нерасщепленных (или почти нерасщепленных) дислокаций. Причем,

взаимодействие атомов углерода и азота с дислокациями в α -Fe настолько сильно, что атмосфера насыщается уже при комнатной температуре [69].

Примером химического взаимодействия атомов с дефектами упаковки растянутой дислокации* являются атмосферы Сузуки [75]. Для их насыщения (в отличие от атмосфер Коттрелла) требуется значительно большее количество примесных атомов, так как дефекты упаковки имеют сравнительно большую протяженность [69]. Химическое взаимодействие обычно слабее упругого и электрического (кулоновского) [2]. Последнее является результатом неравномерного распределения электронов вблизи дислокации (их недостаток в области сгущения атомов и избыток в области разрежения) и также приводит к сегрегации примесных атомов в участках кристаллической решетки, окружающих дислокацию [2].

Следует отметить, что при выходе дислокаций на поверхность кристалла на ней могут появляться не исчезающие атомные ступени. Они являются неотъемлемой частью геликоидальных поверхностей, связанных с полем деформаций винтовых дислокаций (рис. 1) [69, 70]. Важной особенностью таких ступеней

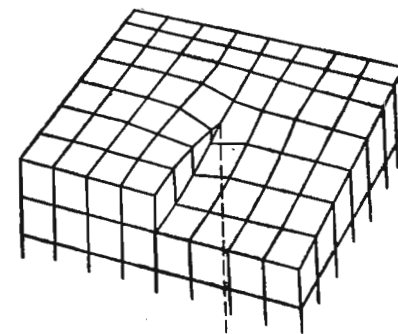


Рис. 1. Ступень на поверхности кристалла, образованная винтовой дислокацией [69]

является то, что с присоединением к ним атомов ступени не исчезают, а приобретают форму спирали. Неопровержимым доказательством такой особенности дислокаций являются спирали роста, обнаруженные на многих кристаллах, выращенных из паров, растворов и расплавов [69, 70, 80], а также полученных электроосаждением металлов на различные подложки [81, 82].

Представляется особенно важным подчеркнуть, что образова-

* Растянутой дислокацией называют две частичные дислокации Шокли, связанные между собой полосой дефекта упаковки [28]. Последний является поверхностным дефектом.

ние указанных спиралей возможно не только при росте кристаллов, но и при растворении металлов [83]. Так, например, при анодном растворении монокристалла меди (100) в 0,1 н. H_2SO_4 на ее поверхности при определенных условиях поляризации авторы [83] наблюдали появление спиралей. Причем винтовые дислокации становились активными только в том случае, когда плотность тока, при которой наблюдались спирали, превышала плотность тока обмена. С увеличением плотности анодного тока расстояние между отдельными витками спиралей уменьшалось.

Согласно [70] исчезающие атомные ступени являются химически активными центрами. Это обстоятельство необходимо учитывать при изучении процессов взаимодействия металла с агрессивной средой, так как именно на активных центрах должна в первую очередь осуществляться адсорбция компонентов раствора (например, посадка кислорода и любых других пассивирующих и ингибирующих частиц [84]).

Роль дислокаций как химических активных центров поверхности проявляется также в каталитическом ускорении многих химических реакций [85, 86]. Вопрос о химическом потенциале дислокаций подробно описан в работе [87].

Следует иметь в виду еще одну характерную особенность дислокаций, а именно их высокую диффузионную проницаемость. Несмотря на большие методические трудности, связанные с определением коэффициента диффузии вдоль дислокаций, в общем случае можно сказать, что коэффициент самодиффузии вдоль дислокаций на несколько порядков больше, чем в кристаллической решетке [30, 88]. Относительный вклад диффузии вдоль дислокаций тем выше, чем ниже температура [30].

В работе [89] дано теоретическое описание процесса диффузии атомов замещения вдоль дислокаций, а также обобщены экспериментальные данные по диффузии вдоль дислокаций в ГЦК-металлах. Некоторые из этих результатов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что энергия активации самодиффузии и гетеродиффузии атомов замещения вдоль дислокаций существенно меньше, чем энергия активации объемной диффузии.

В настоящее время рассматривают два механизма диффузии, согласно которым дислокационное ядро представляет собой область с повышенной концентрацией вакансий или полую трубку [90]. Однако в полной мере понять все тонкости сложного механизма диффузионного перемещения атомов в дислокационной трубке пока не представляется возможным [90]. В значительной степени это связано с малой изученностью строения дислокационного ядра и противоречивостью экспериментальных данных [89].

Что касается атомов внедрения, то в некоторых случаях найдено замедление их диффузии вдоль дислокаций. Возможные причины такого явления проанализированы в работе [90].

Процессы преимущественной само- и гетеродиффузии вдоль дислокаций удалось непосредственно наблюдать с помощью метода электронномикроскопической автордиографии [2, 10, 20, 30, 47, 91—93]. Как известно [2], этот метод отличается уникальной чувствительностью (регистрирует присутствие в сплаве

Таблица 2

Данные по диффузии вдоль дислокаций и в объеме ГЦК-металлов [89]

Основа	Диффундирующий атом	Диффузия вдоль дислокаций		Диффузия в объеме		Q_d/Q_v
		Q_d^* , ккал/г-атом	D_{od}^{**} , см ² /с	Q_v^* , ккал/г-атом	D_{ov}^{**} , см ² /с	
Ni	⁶³ Ni	36,8	20	66,8	1,9	0,55
40% Ni + +60% Co	⁶³ Ni	30,2	3,4	64	0,44	0,47
Al	Al	19,5		34	1,7	0,57
	⁵¹ Cr	15,4	$3 \cdot 10^{-7}$	58	$5 \cdot 10^4$	0,28
	⁵⁹ Fe	13,9	$4 \cdot 10^{-9}$	46,0	13,5	0,3
	⁶⁰ Co	15,7	$3 \cdot 10^{-8}$	41,7	464	0,38
Cu	Ni	24	$3 \cdot 10^{-2}$	54	—	0,44
	Si	27	$2 \cdot 10^{-3}$	44	0,1	0,62
	Ge	29	$1 \cdot 10^{-2}$	44	0,1	0,66
Ag	¹¹⁰ Ag	15,2	$1 \cdot 10^{-7}$	43,6	0,3	0,38
	⁶⁰ Co	29,7	$3 \cdot 10^{-7}$	48,7	1,9	0,61
	¹¹⁴ Zn	12,7	$6 \cdot 10^{-6}$	41,5	0,48	0,3
	¹¹⁹ Sn	16,1	$1 \cdot 10^{-7}$	40,8	0,47	0,39
	¹²⁵ Sb	18,1	$1 \cdot 10^{-7}$	39,0	0,23	0,46

* Q_d и Q_v —энергия активации диффузии вдоль дислокаций и в объеме соответственно.
** D_{od} и D_{ov} —предэкспоненциальные множители для диффузии вдоль дислокаций и в объеме соответственно в уравнении $D = D_0 \exp(Q/RT)$, где D —коэффициент диффузии R —газовая постоянная, T —абсолютная температура.

десятитысячных долей % примеси и менее), хорошей локальностью и высокой разрешающей способностью (0,1—0,2 мкм). Он дает возможность получить на одном снимке изображение тонкой структуры металла и распределение в ней атомов радиоактивных элементов. В частности, с помощью этого метода было показано, что из примесей внедрения наибольшей диффузионной подвижностью обладает водород, который сегрегирует на дислокациях [47]. На примере титанового сплава ВТ15 установ-

лено, что водородные атмосферы на свежих дислокациях образуются сравнительно быстро даже при комнатной температуре [20].

В соответствии с данными [94] энергия связи атомов водорода с дислокациями для чистого железа составляет 6,4 ккал/моль, а в соответствии с [95]—4—6 ккал/моль. В хромистых сталях это взаимодействие еще сильнее [96]. Однако характер взаимодействия водорода с дислокациями еще не совсем ясен. Для атома водорода упругая энергия взаимодействия с дислокациями значительно больше, чем для протона [47].

В заключение отметим, что даже краткое рассмотрение основных свойств дислокаций (высокая в большинстве случаев диффузионная проницаемость дислокационных трубок, связанное с дислокациями искажение кристаллической решетки и повышение энергии кристалла, наличие химически активных центров на поверхности и неравномерное распределение примесей в кристалле вследствие их взаимодействия с дислокациями) указывает на необходимость учета плотности и характера распределения дислокаций в металлах и сплавах при изучении их процесса растворения в различных агрессивных средах.

2.3. Поверхностные дефекты

2.3.1. Границы зерен

Границы зерен, один из основных видов несовершенств кристаллического строения, являются предметом многочисленных исследований уже в течение многих десятилетий [97—111]. Связано это прежде всего с тем, что в ряде случаев они оказывают решающее влияние на такие важнейшие структурно-чувствительные свойства металлических материалов, как пластичность, прочность, коррозионная стойкость и др.

Одним из основных вопросов в рассматриваемой области металлофизики был и остается вопрос о структуре границ зерен [99, 100, 103, 104, 109—113]. Уже с начала нынешнего столетия исследователи пытались выяснить, имеют ли границы зерен аморфную или кристаллическую структуру. Причем только в последние десятилетия удалось получить убедительные прямые и косвенные экспериментальные данные, свидетельствующие о кристаллической структуре границ зерен [2, 98, 110]. Первые были получены, главным образом, с помощью метода автоионной микроскопии, дающей возможность изучать атомную структуру границ зерен с разрешением 2—3 Å, а также электронной микроскопии [7]. Вторые — с помощью различных физических методов (в том числе, экспериментов по определению диффузионной проницаемости границ зерен [2, 30, 47, 103, 114]). Зависимость последней от ориентационного соотношения между зернами, ориентации границы и размера соседних зерен указы-

вает на анизотропию граничной диффузии и является косвенным подтверждением кристаллического строения границ зерен.

В большинстве современных моделей границ зерен [101, 103, 111] используется идея Мотта [98], согласно которой граница зерна представляется в виде чередующихся областей или островков хорошего и плохого сопряжения решеток соседних зерен. Так, например, в соответствии с одной из этих моделей при определенной угловой разориентировке двух идентичных решеток соседних зерен часть их узлов совпадает. Совмещенные узлы образуют собственную сверхрешетку того же типа, что и исходная, но с большим параметром. В случае особых ориентационных соотношений между решетками соседних зерен, которым отвечают геометрически правильные решетки совпадения, образуются особые границы. При этом значительная часть атомов на границе находится в положении, которое является равновесным для каждого из соседних зерен. Такие границы характеризуются низкой энергией и диффузионной проницаемостью [103, 104, 111].

Позднее представления о решетке совпадения получили свое дальнейшее развитие в виде модели совмещенных узлов в плоскости границы зерна [103, 104, 111]. С последней согласуются полученные экспериментальные данные по диффузионной проницаемости, миграции и энергии границ зерен, а также их атомной структуре.

В работе [109] дан критический обзор геометрических и структурных моделей границ зерен, построенных с помощью ЭВМ. Отмечается, что геометрические модели рассматривают возможные конфигурации в расположении атомов по обе стороны от границы зерна, приводящие к наименьшим искажениям и сдвигам атомов со своих мест. Эти модели построены без учета сил межатомного взаимодействия, что является их существенным недостатком. По сравнению с геометрическими моделями структурные модели границ зерен, построенные путем расчета различных атомных конфигураций, отвечающих минимуму энергии, более полно отражают реальную атомную структуру границ зерен.

Как известно [103], энергия межзеренной границы, по существу, представляет собой энергию искажения кристаллической решетки на границе или энергию, связанную с нарушением атомного сопряжения решеток этих зерен в области границы. Энергия границ зерен анизотропна и для чистых металлов в основном определяется углом разориентации зерен и углом наклона границы. В общем случае, малоугловые границы имеют более низкую энергию по сравнению с высокоугловыми.* Однако, как уже отмечалось, при особых ориентационных соотношениях между зернами, приводящих к хорошему сопряжению кристалличе-

* К высокоугловым относят границы зерен с углом разориентации соседних зерен $\theta \geq 10^\circ$ [115].

ских решеток в атомном масштабе, высокоугловые границы зерен могут иметь очень низкую энергию.

Примером высокоугловых границ зерен с высокой степенью совпадения, часто встречающихся в металлах с рекристаллизованной структурой, являются двойниковые границы. Энергия когерентной двойниковой границы (например, в случае двойника первого рода) очень мала и составляет около 3—10% от энергии любых произвольных границ зерен в металле [102].

В настоящее время считается общепринятым, что малоугловые границы зерен состоят из стенок дислокаций, ядра которых не перекрываются. Такие границы называют также дислокационными или субзеренными. Наличие упруго деформированных областей между дислокациями дает возможность рассчитать свойства этих границ на основе линейной теории упругости [103].

Атомная структура высокоугловых границ еще не достаточно изучена, хотя в последние годы в связи с появлением новых высокоразрешающих методов исследования (в первую очередь автоионной [7, 99, 100, 104, 113, 116] и электронной [9, 107, 108, 117] микроскопии), а также возможности машинного моделирования сложных атомных структур [109] были достигнуты значительные успехи в выяснении их атомного строения. Экспериментально установлено, например, что высокоугловые границы зерен не являются плоскими, а состоят из субмикроскопических впадин и выступов, не превышают по ширине 2—3 межатомных расстояний и содержат дислокации. Однако, вследствие очень близкого расположения дислокаций на таких границах происходит перекрытие ядер дислокаций. Для этих границ остается пока дискуссионным вопрос о поле напряжений дислокаций [103] и особенностях расположения атомов в участках плохого и хорошего сопряжения решеток [28].

Одной из важнейших особенностей границ зерен в металлах с любым типом кристаллической решетки является их повышенная диффузионная проницаемость при само- и гетеродиффузии по сравнению с соответствующей для тела кристаллитов [2, 118—122]. Отношение коэффициента диффузии по границам зерен D_b к коэффициенту объемной диффузии D_v в большинстве случаев колеблется в зависимости от температуры в пределах 10^3 — 10^5 [30]. Энергия активации граничной диффузии составляет для различных металлов 0,35—0,70 от энергии активации объемной диффузии, причем большие значения отвечают более тугоплавким растворителям [30].

Следует иметь в виду, что наличие небольших количеств примесей в металле может оказывать очень сильное влияние на диффузионную проницаемость границ зерен [123]. Например, эффективный коэффициент граничной самодиффузии железа в тройных сплавах системы Fe—Cr—Ni, имеющих ГЦК-решетку, в присутствии примесей увеличивается на несколько порядков величины [123].

Некоторые результаты для само- и гетеродиффузии по границам зерен приведены в табл. 3 [30, 124].

Диффузионная ширина границы зерна (т. е. области, в которой наблюдается ускоренная диффузия по сравнению с объемом

Таблица 3*
Энергия активации граничной (Q_b) и объемной (Q_v) диффузии, ккал/г-атом [30, 124]

Растворитель (тип решетки)	Диффундирующий элемент	Q_b	Q_v	$\frac{Q_b}{Q_v}$
Ag (ГЦК)	Ag	20,5	44,1	0,47
Ni (ГЦК)	Ni	26,0	65,8	0,40
γ -Fe (ГЦК)	Fe	38	67,9	0,56
Cr (ОЦК)	Cr	46,0	73,2	0,63
α -Fe (ОЦК)	Fe	40	60	0,67
Cu (ГЦК)	Co	22,0	55,2	0,40
» »	Cd	11,6	33,1	0,35
» »	Zn	24,5	45,6	0,54
Co (ГЦК)	Fe	31,3	57,2	0,55
-Fe (ГЦК)	Co	33	72,5	0,46
γ Ni (ГЦК)	Co	32	64,7	0,49
-Fe (ОЦК)	Co	47,0	63,0	0,74
α -Fe (ОЦК)	Ni	43,3	61,9	0,70
α Mo (ОЦК)	W	77,0	112,9	0,68

* Наблюдаемые в табл. 2 и 3 незначительные различия в энергии активации объемной самодиффузии Ag и Ni могут быть связаны с разной чистотой и структурой исследованных материалов, а также с возможными различиями в методике определения коэффициентов самодиффузии.

сплава) доходит до микрометра и значительно превосходит ее кристаллографическую ширину, составляющую несколько межатомных расстояний [2, 30]. Интересно отметить, что такие широкие диффузионные зоны образуются не только при самодиффузии, но и при диффузии примесей. Причины их возникновения еще не достаточно изучены. Подробно вопросы граничной диффузии освещены в [1, 30, 63, 103, 115].

Следует отметить, что химический состав границ зерен может существенным образом отличаться от тела кристаллитов и в значительной степени зависеть от состава сплава и многочисленных металлургических факторов. При этом химическая неоднородность границ зерен может быть связана как с предпочтительным выделением там избыточных фаз, так и с сегрегацией примесей. Даже при ничтожно малом содержании примесей в сплаве их концентрация в межкристаллитных зонах может быть очень высокой, а распределение — неравномерным вследствие анизотропии сегрегации [125—130]. Сегрегация примесей по границам зерен детально описана в работах [22, 101—103, 126, 131, 132]. Здесь представляется целесообразным отметить лишь следующее.

Как известно [133—136], равновесная сегрегация примесей по границам зерен, как правило, уменьшает энергию границ зерен и в целом свободную энергию системы. В настоящее время для описания равновесной сегрегации по границам зерен пытаются использовать выражения, аналогичные изотермам поверхностной адсорбции молекул из газовой фазы [131], причем чаще всего — изотерме Ленгмюра, которая описывает мономолекулярную адсорбцию не взаимодействующих между собой молекул на однородной поверхности [137]. Однако вопрос о выборе той или иной изотермы адсорбции (т. е. уравнения, связывающего концентрацию примеси на границе и в теле зерен) пока остается открытым. Во всяком случае не ясно, правомерно ли вообще использовать выражение типа изотермы Ленгмюра для описания равновесной сегрегации примесей по границам зерен, так как она в принципе может быть многослойной и неоднородной вдоль отдельной границы [2]. Положение осложняется отсутствием необходимого количества надежных систематических экспериментальных данных о ширине зоны равновесной сегрегации, содержании и распределении примесей в ней, а также о влиянии атомной структуры границ зерен на энергию упругих искажений и степень сегрегации. Отсутствие указанной информации обусловлено прежде всего тем, что во многих случаях экспериментально чрезвычайно трудно не только количественно оценить зернограничную примесную сегрегацию, но даже ее качественно обнаружить [22, 103].

Таким образом, обзор литературных данных по границам зерен показывает, что несмотря на явный прогресс, достигнутый в последние годы в этой области физического металловедения, многие вопросы, связанные со структурой и свойствами границ зерен, остаются не выясненными и требуют дальнейшего развития. Вместе с тем, не вызывает сомнений, что сегрегация примесей в межкристаллитных зонах, приводящая к большой локальной химической неоднородности сплава, повышенная энергия произвольных границ зерен и их высокая диффузионная проницаемость — эти и многие другие факторы при определенных электрохимических условиях могут быть причиной пониженной коррозионной стойкости пограничных зон по сравнению с телом кристаллитов.

2.3.2. Внешняя поверхность кристалла

Известно, что реальная поверхность кристалла не является атомно-гладкой, а имеет сложный рельеф, геометрия которого может оказывать влияние на кинетику протекания многих поверхностных процессов (например, диффузии, коррозии и др. [1, 138—141]).

На кристаллической поверхности всегда имеются ступени

высотой от одного до нескольких межатомных расстояний (рис. 2) [139, 141]. Как уже отмечалось, атомные ступени могут возникать при пересечении поверхности дислокационной линией, имеющей нормальную к поверхности винтовую компоненту [69,

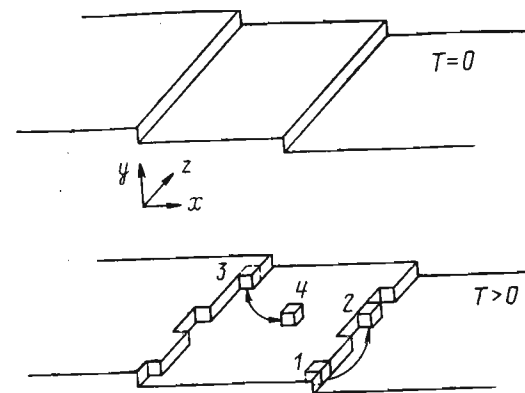


Рис. 2. Ступени на поверхности кристалла при $T=0$ и $T>0$. Стрелка 1—2 символизирует флуктуационное рождение изломов; 3—4 — обмен атомами между изломом и адсорбционным слоем [139]

70, 142]. Если поверхность не пересекается дислокационной линией, то ступень должна либо начинаться и кончаться на краях поверхности, либо замыкаться на себя [139]. В последнем случае ее конфигурация будет криволинейной.

При $T=0$ К по условию минимума свободной энергии контур ступени будет гладким, неизъявленным (рис. 2) [139]. С повышением температуры вследствие вклада энтропийного члена на линиях ступени будут появляться изломы (рис. 2). Теоретические расчеты, проведенные в работе [139] для поверхности кристалла, находящегося в равновесии с паром, показывают, что в том случае, когда направление ступени совпадает с направлением плотной упаковки, среднее расстояние между изломами составляет:

$$\lambda_0 \cong \frac{a}{2} e^{u/kT},$$

где a — межатомное расстояние; u — энергия образования излома.

Путь, который проходит адсорбированная частица по поверхности, определяется выражением:

$$l_a \cong \sqrt{D_a \tau_a},$$

где D_a — коэффициент поверхностной диффузии адсорбированных атомов; τ_a — время жизни атома в состоянии адсорбции.

Согласно данным [140] $l_a \gg \lambda_0$. Отсюда логично заключить, что в процессе взаимодействия с двумерным газом адатомов ступень с изломами может быть непрерывным источником или стоком адатомов [139]. Очевидно, что это обстоятельство необходимо учитывать и при изучении процессов взаимодействия поверхностных атомов растворяющегося металла с компонентами раствора.

Помимо атомарной шероховатости, возникающей вследствие термических флуктуаций, поверхность произвольного сечения кристалла плоскостью шлифа не сохраняет исходной гладкости, а покрывается системой ребристых ступеней. Такую структуру поверхности называют естественной шероховатостью [1, 139]. Её появление обусловлено тем, что вследствие анизотропии поверхностного натяжения минимумы поверхности и поверхностной энергии не совпадают. Макроскопический рельеф поверхности реального кристалла возникает также в местах её пересечения дислокациями и межблочными границами.

Таблица 4

Число ближайших соседей атома на поверхности ГЦК-кристалла [2]

Положение атома на поверхности*	Плоскость	Число ближайших соседей		
		внизу	в плоскости	всего
3	(111)	3	6	9
	(001)	4	4	8
	(011)	4+1	2	7
4	(111)	3	4	7
	(001)	4	3	7
	(011)	4+1	2	7
10	(111)	3	3	6
	(001)	4	2	6
	(011)	4+1	1	6
8	(111)	3	0	3
	(001)	4	0	4
	(011)	4+1	0	5

* Цифры соответствуют положению атомов на рис. 3.

атомов внутри кристалла [47, 143]. Причем, в зависимости от положения атома на поверхности, имеющей, как правило, сложный рельеф (рис. 3), поверхностные атомы отличаются друг от

Таблица 5

Энергия связи (эВ) единичных адатомов палладия и меди в зависимости от их положения на поверхности (110) вольфрама [144]

Положение адатома*	Pd	Cu
1	—	1,66
2	2,71	2,53
3	3,01	2,86

* Цифры соответствуют положению адатома на рис. 4.

Следует подчеркнуть, что поверхностный слой кристалла находится в особом физико-химическом состоянии. Свойства атомов на поверхности в мономолекулярном слое вследствие нескомпенсированных связей отличаются от свойств

друга разным числом соседей (табл. 4), а следовательно, и энергией связи [2].

Энергия связи адсорбированных на металлической поверхности атомов также зависит от их положения на поверхности. В работе [144] теоретически вычислена энергия связи единичных

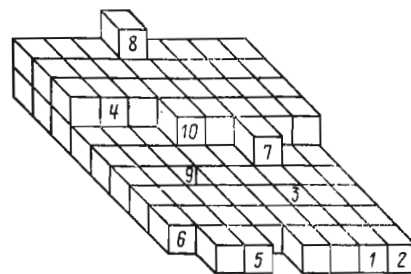


Рис. 3. Различные положения атомов на поверхности кристалла (2):

1 — на заполненном ребре; 2 — на заполненном углу; 3 — на заполненной поверхности; 4 — на заполненной ступеньке; 5 — на незаполненном ребре; 6 — на незаполненном углу; 7 — у ступеньки; 8 — адсорбированное; 9 — вакантное; 10 — полукристаллическое

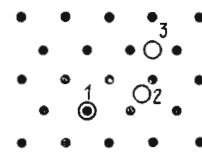


Рис. 4. Различные положения адатомов (1—3) на поверхности (110) вольфрама [144]:

● — атомы вольфрама; ○ — адатомы

адатомов меди и палладия и их скоплений на поверхности вольфрама (110) (рис. 4) и (100) для разных положений адатомов. Некоторые результаты этих расчетов, находящихся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными, приведены в табл. 5.

Как и следовало ожидать, для адатомов наиболее энергетически выгодным является положение 3, а наименее выгодным — положение 1.

Одной из особенностей поверхностного слоя является его насыщенность структурными дефектами (вакансиями, дислокациями и др.). Наличие этих дефектов в поверхностном слое может привести к градиенту химического потенциала, а следовательно, и к различной скорости растворения отдельных участков поверхности при воздействии агрессивной среды [141].

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на поверхности металла имеется очень подвижный слой атомов. Поверхностная диффузия протекает анизотропно, а коэффициент диффузии в значительной степени зависит от состояния поверхности. Подробно диффузионные процессы на поверхности кристаллических тел, а также в приповерхностных слоях рассмотрены в работах [30, 47, 139, 145—147].

Поверхность реального кристалла характеризуется наличием электрически активных центров [148—150] и зон с резко пониженной работой выхода электронов [137]. Распределение электрически активных центров по поверхности является неравномерным, причем их плотность оказывается весьма большой (10^{10} см⁻²) [139]. Предположительно считают, что эти центры представляют собой скопления дефектов — вакансий, примесных атомов и их комплексов [139]. Что касается работы выхода, то она сильно зависит от структуры поверхности и наличия на ней адсорбированных частиц [151].

Следует иметь в виду, что не только мономолекулярный поверхностный слой, но и тонкие приповерхностные слои по своему строению, химическому составу и свойствам могут существенно отличаться от объема кристалла [139, 146, 152—154]. Толщина таких слоев в зависимости от способа воздействия на поверхность может изменяться в широком диапазоне: от нескольких сот атомных слоев до 10^{-4} — 10^{-2} см [1, 145, 155—158].

При изучении коррозионных процессов особенно важно учитывать тот факт, что поверхностные слои реальных металлических материалов могут быть сильно обогащены атомами растворенного компонента (в частном случае — примесными) вследствие поверхностной сегрегации (как равновесной, так и неравновесной) [22, 103, 159]. Такое обогащение может быть очень неравномерным из-за анизотропии поверхностной сегрегации. При этом в поверхностных слоях наряду со структурной неоднородностью, возникнет химическая неоднородность, что в свою очередь приведет к локальному протеканию коррозии.

В работе [160] дан теоретический анализ влияния структуры атомно-шероховатой границы раздела фаз на равновесное распределение примеси около этой границы, а также влияния примеси на структуру границы. Показано, что учет шероховатости приводит к усилению эффектов обогащения границы примесью. В свою очередь обогащение границы раздела фаз примесью сопровождается увеличением шероховатости границы раздела. Отмечается, что полученными результатами можно использовать для анализа эффекта обогащения примесью свободных поверхностей кристалла и границ зерен.

Таким образом, характерной особенностью реальных металлов и сплавов, всегда имеющих дефектное строение кристаллической решетки и содержащих примеси, является их структурная и химическая неоднородность. При этом необходимо помнить, что последняя возникает не только в результате взаимодействия растворенных атомов со структурными дефектами. Она может быть также вызвана термодинамическими и (или) кинетическими факторами и в отсутствие этих дефектов (например, в случае процессов упорядочения, сегрегации при фазовых превращениях, старении, кристаллизации) [2].

Важно подчеркнуть, что степень структурной и химической

неоднородности сплава существенным образом зависит от его химического состава, технологии выплавки, режимов горячей и холодной деформации, термической обработки и других металлургических факторов. При этом следует учитывать, что в процессе эксплуатации конструкционных материалов, предназначенных для работы в агрессивных средах (особенно при высоких температурах), в принципе возможно изменение их тонкой структуры (например, перераспределение дефектов кристаллической решетки, аннигиляция старых и образование новых структурных дефектов), а следовательно, и коррозионной стойкости.

Вопросы, связанные с изменением тонкой структуры металлов и сплавов при холодной деформации и отжиге, с позиций современных представлений физического металловедения подробно освещены в работах [161—163].

3. ВЛИЯНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ИХ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Анализ опубликованных данных [164—178] позволяет со всей определенностью заключить, что глубокое понимание сути процесса растворения металла в растворе электролита невозможно без учета его тонкой структуры. При этом совершенно очевидно, что в зависимости от химического состава агрессивной среды и условий ее воздействия роль тонкой структуры металла в его коррозионно-электрохимическом поведении может быть различной [22, 24, 179—181].

Хорошо известен, например, тот факт, что сегрегация примесей по границам зерен закаленных аустенитных нержавеющей сталей является причиной их межкристаллитной коррозии (МКК), как правило, в сильноокислительных средах, а также в серной и азотной кислотах при потенциалах, соответствующих области перепассивации [22, 24, 180, 181] (рис. 5).

В соответствии с [179] в 1 н. H_2SO_4 преимущественное растворение железа зонной плавки у дислокаций лучше осуществляется в активной области анодного растворения. В области перепассивации ямки травления выявляются плохо, а их плотность не соответствует плотности дислокаций.

Необходимо отметить, что агрессивная среда может быть причиной изменения не только химического состава поверхностных слоев сплава (вплоть до протекания в них фазовых превращений) в процессе его селективного растворения [66, 67, 182—185, 190—193], но также энергетического рельефа поверхности [186] и тонкой структуры металла [10, 187—189].

В настоящее время не вызывает сомнений, что при изучении процессов, протекающих на границе раздела фаз металл—элект-

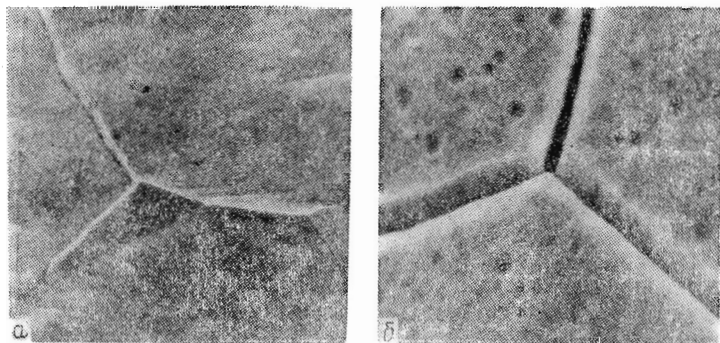


Рис. 5. Состояние поверхности ($\times 3000$) закаленной стали Fe—20% Cr—20% Ni—0,1% P после анодного травления в 1 н. H_2SO_4 ($t=40^\circ C$) при $\varphi=-0,03$ (а) и 1,24 В (н.в.э.) (б) в случае одинакового количества пропущенного электричества ($Q=8,6$ Кл/см²): а — нет МКК, б — МКК

ролит, в равной степени необходимо учитывать как тонкую структуру металла, так и химический состав агрессивной среды

Не имея возможности в рамках данной работы рассмотреть все аспекты, касающиеся взаимосвязи тонкой структуры металла с его коррозионно-электрохимическим поведением, авторы сочли необходимым остановиться лишь на некоторых из них.

3.1. Дефекты кристаллической решетки и электрохимическая гетерогенность поверхности

Известно [182, 196, 292], что процесс самопроизвольного растворения металла в растворе электролита является по своей природе электрохимическим. Поверхность корродирующего металла в этом случае можно рассматривать как единый электрод, на котором, со статистической точки зрения, одновременно и независимо друг от друга протекают анодные и катодные реакции, составляющие коррозионный процесс [182].

Согласно современным представлениям [182], в условиях саморастворения металла в растворе электролита его поверхность (независимо от наличия или отсутствия на ней каких-либо неоднородностей) в целом является эквипотенциальной, так как при достаточно высокой электропроводности раствора и малых размерах микроэлементов сопротивление системы, рассчитанное на единицу поверхности металла, очень мало и падением потенциала в растворе по сравнению с поляризацией электрода можно пренебречь [208, 209]. Роль неоднородности поверхности при этом сводится к изменению величин, характеризующих скорость протекания отдельных электрохимических реакций [208]. В част-

ности, например, структурная и химическая неоднородность металла может приводить к частичной локализации анодной и (или) катодной реакций в участках поверхности с более низким перенапряжением этих реакций, а следовательно, и к более высокой скорости их протекания там [182].

В связи с вышесказанным под электрохимической гетерогенностью поверхности следует понимать неодинаковое перенапряжение анодной и (или) катодной реакций, составляющих процесс коррозии, на различных участках поверхности.

Ранее было отмечено, что одной из причин электрохимической гетерогенности поверхности может быть структурная и химическая неоднородность металлов и сплавов, обусловленная дефектным строением кристаллической решетки.

Согласно [197] энергия активации процесса растворения зависит как от физического положения атома на поверхности, так и от частоты его вибрации, оказывающей влияние на способность атома к сольватации.

С учетом частоты вибрации атома в работе [198] проведен теоретический расчет скоростей растворения атомов некоторых металлов (Al, Fe, Ni) в зависимости от их положения на поверхности. При этом авторы [198] исходят из того, что для идеально гладкой поверхности кристалла вклад в процесс растворения вносит вибрация атомов только в направлении, перпендикулярном этой поверхности. Скорость растворения реальной поверхности кристалла, которая всегда содержит атомные ступени, где имеются изменения в уровне поверхности, сильно зависит от вибрации атомов (2 и 3 на рис. 6) в направлении, параллельном поверхности кристалла. В этом случае наиболее значительный вклад в скорость растворения вносят поверхностные волны Рэлея.

При расчете [198] сделано следующее допущение: при контакте металла с электролитом растворению подвергаются плотно упакованные атомные плоскости, причем ступени на поверхности металла образуются в результате пересечения этих плоскостей с поверхностью. Такое допущение правомерно, так как именно по плоскостям с плотной упаковкой атомов обычно идет преимущественное скольжение [69], вследствие чего именно они в основном и выходят на поверхность металла с образованием ступеней.

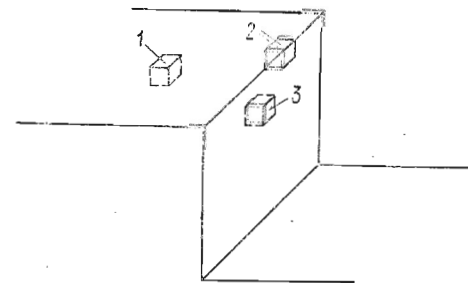


Рис. 6. Различные положения атомов на поверхности металла, имеющей ступень высотой в несколько межатомных расстояний [198]:

1 — на заполненной поверхности; 2 — на заполненном ребре; 3 — на атомной ступени

Результаты этого расчета приведены в табл. 6 и 7.

Из табл. 6 видно, что энергия сублимации атома L и потенциал иона V_0 больше для атома 1, находящегося на заполненной поверхности и имеющего большее число ближайших соседей по сравнению с атомом 2. При этом, как и следовало ожидать,

Таблица 6

Энергия сублимации атома L и потенциал иона V_0 в зависимости от положения атома на поверхности металла [198]

Металл (тип решетки)	Число ближайших соседей		L , эВ		V_0^{***} , эВ	
	1*	2*	1	2	1	2
Fe(ОЦК)	$3n^{**}/4$	$n/2$	6,19	4,13	9,67	7,61
Al(ГЦК)	$3n/4$	$n/2$	4,96	3,30	6,72	5,07
Ni(ГЦК)	$3n/4$	$n/2$	6,63	4,42	9,66	7,45

* Цифры соответствуют положению атомов на рис. 6.

** n — координационное число.

*** V_0 вычислено в предположении, что атом переходит в раствор в виде одновалентного иона и окисляется до всего равновесного валентного состояния по окислительно-восстановительной реакции, отдавая при этом электроны металлу.

атомы на атомных ступенях имеют более высокую реакционную способность, чем атомы на заполненной поверхности, и растворяются со скоростью, превышающей примерно на четыре порядка величины скорость растворения последних (табл. 7).

Таблица 7

Скорость растворения ионов R (ион/поверхностный атом·с) в зависимости от положения атома на поверхности металла [198]

Положение атома*	Скорость растворения ионов, R		
	Al	Fe	Ni
1	3,21	0,52	0,78
2	$2,76 \cdot 10^4$	$7,79 \cdot 10^3$	$4,37 \cdot 10^3$
3	$1,01 \cdot 10^4$	$1,94 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^3$

* Соответствует указанному на рис. 6.

В этой связи логично предположить, что при очень слабой анодной поляризации основной вклад в суммарную скорость анодного процесса будут вносить атомы, растворяющиеся с выступов атомных ступеней [84, 199]. Растворение атомов с заполненной поверхности должно быть более вероятным при сильной анодной поляризации.

Замедление во времени скорости растворения активных участков связано с изменением энергии активации процесса

растворения E , которую можно вычислить из уравнения Вермилли [214]:

$$i = zen\nu \exp\{-(E - z\alpha F\eta)/kT\},$$

где i — ток коррозии, e — заряд электрона, n — плотность изломов на атомных ступенях, ν — частота вибрации атома, η — перенапряжение, α — коэффициент переноса, z — валентность иона.

Согласно данным [214] при высоком перенапряжении анодного процесса (для которого и справедливо указанное уравнение) вакансии и особенно дивакансии могут стать местами возникновения ступеней. При наличии в металле комплексов «вакансия — атом примеси» образование дивакансий, а следовательно, и ступеней на поверхности растворяющегося металла будет облегчаться, если атомы примеси более электроотрицательны по сравнению с атомами основного металла. В случае, если атомы примеси окажутся более электроположительными, чем атомы основного металла, будет наблюдаться обратная картина.

Сказанное справедливо для растворения металла в активном состоянии. Однако необходимо иметь в виду, что положение может существенно измениться, если в комплексе с вакансией будет находиться атом пассивирующего компонента. Тогда такой атом, будучи даже более электроотрицательным по отношению к атомам основного компонента, может выполнять роль активного центра пассивации и таким образом замедлять растворение, а следовательно и препятствовать образованию ступеней на поверхности металла.

Следует отметить, что причиной электрохимической гетерогенности поверхности может быть не только ее атомарная неоднородность, но и находящиеся на ней различные микро- и макронеоднородности [194, 195, 210].

В [210], например, было недавно показано, что предельный диффузионный ток I_{dN} на поверхности макроскопически неоднородного электрода, представляющего собой попеременно чередующиеся активные и неактивные участки, зависит как от степени заполнения θ поверхности неактивными участками, так и от количества и расположения активных участков N на поверхности электрода:

$$I_{dN}^0 = I_{d\rho}(N, \theta),$$

где I_d^0 — предельный диффузионный ток на поверхности электрода при условии, что она полностью занята активными участками ($\theta \ll 1$), $\rho(N, \theta)$ — функция, зависящая от N и θ .

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что во многих случаях электрохимическая гетерогенность поверхности определяется не столько структурной, сколько химической неоднородностью. Именно последняя часто оказывает решающее

влияние на локальное растворение твердого раствора в дефектных участках кристаллической решетки [25—27, 171, 200—204]. Давно было замечено, например, что в кремнистом железе ямки травления у дислокаций образуются только в том случае, если на них сегрегируют атомы углерода. Качественно аналогичный вывод сделан в работе [203] при изучении топографии распределения ямок травления в алюминии. Оказалось, что наличие «чистых» дислокаций не является достаточным условием для локализации ямок травления на линиях скольжения (в местах выхода дислокаций). В то же время в алюминии, содержащем примеси, ямки травления на линиях скольжения легко выявляются.

Необходимо подчеркнуть, что сегрегация примесей в дефектных участках кристаллической решетки может приводить как к повышению, так и снижению их коррозионной стойкости, а также не оказывать на нее какого-либо заметного влияния [202, 205, 24, 180]. В сильноокислительных средах, например, сегрегация углерода по границам зерен закаленных нержавеющей сталей аустенитного класса практически не влияет на коррозионную стойкость границ зерен [24], а сегрегация фосфора — сильно снижает ее [24, 180]. Химическая стойкость дефектов упаковки также может зависеть от природы сегрегирующих на них атомов [202]. Так, в сплавах системы Cu—Zn и Cu—Al при электрополировке в растворе $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ преимущественно растворяются дефекты упаковки, а в сплавах системы Cu—Ge и Cu—Si — сама матрица.

Таким образом, характер протекания локальных коррозионных процессов существенным образом зависит от электрохимических характеристик атомов примеси и основного металла. Это открывает пути регулирования химической стойкости материалов за счет корректировки их примесного состава.

Следует отметить, что локальное растворение дефектных участков твердого раствора теоретически возможно и за счет упругой деформации решетки. Однако по оценочным расчетам [27], различие в потенциале «бездефектной» матрицы и участков кристаллической решетки вблизи «чистых» дислокаций, не окруженных примесными атмосферами, связанное с упругой деформацией решетки, составляет всего 2,5 мВ и, очевидно, не может обеспечить какого-либо заметного локального растворения металла у дислокаций.

Для реальных коррозионных систем в литературе практически отсутствуют прямые экспериментальные данные, касающиеся распределения плотности тока в дефектных участках кристаллической решетки (например, в местах выхода дислокаций, границ зерен, плоскостей скольжения на поверхность растворяющегося металла) и окружающей их «бездефектной» матрице. В значительной степени это связано с большими методическими трудностями, возникающими при проведении таких измерений в

участках несовершенного кристаллического строения, часто имеющих микроскопические и субмикроскопические размеры.

Естественно, что аналогичные трудности возникают и при измерении потенциала в различных участках поверхности корродирующего металла [22, 206, 211]. Вместе с тем, в ряде работ [21, 206, 207] были предприняты попытки количественно оценить разность потенциалов между дефектным участком кристаллической решетки и «бездефектной» матрицей.

В работе [21], например, было исследовано распределение потенциала на поверхности пластически деформированного железа Армко, подвергнутого электронно-лучевому переплаву, в растворе 0,009 н. $\text{HCl} + 0,08\% \text{H}_2\text{O}_2 + 0,0001\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Измерение потенциала проводили как в области линий скольжения, так и вне их в условиях активного растворения металла при статическом нагружении.

Как известно, пластическая деформация очень сильно искажает кристаллическую решетку и способствует повышению энергии кристалла [87]. Энергия деформации распределяется неравномерно и концентрируется, как правило, в тонких слоях у плоскостей сдвига.

Проведенные измерения показали, что потенциал линий скольжения был на несколько милливольт отрицательнее остальной поверхности, что, очевидно, и приводило к предпочтительному растворению металла у плоскостей сдвига (рис. 7) [21].

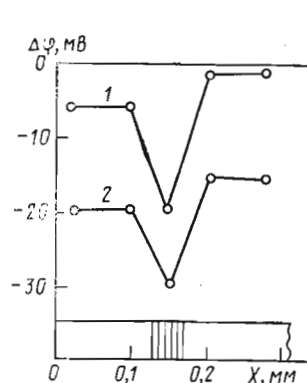


Рис. 7. Деформационная микроэлектрохимическая гетерогенность поверхности железа в растворе 0,009 н. $\text{HCl} + 0,08\% \text{H}_2\text{O}_2 + 0,0001\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [21]. Φ — потенциал, измеренный микроэлектродом относительно условного нуля отсчета; X — расстояние вдоль направления перемещения микроэлектрода по поверхности микроэлектродов; вертикальные линии на оси абсцисс — линии скольжения; 1, 2 — различные зерна

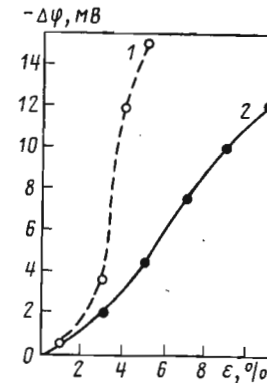


Рис. 8. Зависимость деформационной микроэлектрохимической гетерогенности поверхности железа от степени пластической деформации ϵ [21]:

1 — образцы, предварительно деформированные до данной величины ϵ , 2 — образец, последовательно деформированный ступенями. Состав раствора тот же, что на рис. 7

С повышением степени деформации разность потенциалов возрастала (рис. 8), а с увеличением времени растворения — уменьшалась. Последнее было связано с постепенным растворением активных участков на ступенях линий скольжения.

Согласно данным [206] в соединении Cu_3Au различие в потенциале границ и тела зерен в 2%-ном растворе FeCl_2 составляло всего 5—6 мВ. Различие между потенциалами, устанавливающимися на поверхности транс- и межкусталлитных изломов ряда низколегированных сталей в 0,1 н. растворе FeCl_2 , также было невелико и не превышало 12 мВ.

Таким образом, в реальных коррозионных системах разность потенциалов между участками кристаллической решетки с дефектным и «совершенным» строением мала, что свидетельствует в пользу развитых в работах [182, 208, 209] представлений об эквипотенциальности поверхности металла в условиях его саморастворения в растворе электролита. Здесь представляется целесообразным еще раз подчеркнуть, что при оценке электрохимической гетерогенности поверхности особенно важно знать распределение на ней плотности тока, а не потенциала.

В заключение отметим, что наблюдаемое в ряде агрессивных сред как под действием знакопеременных, так и статических напряжений резкое разблагораживание электродного потенциала сталей в концентрате напряжений (например, на 100—200 мВ по сравнению с остальной поверхностью) связано с разрушением пассивных пленок [217, 218]. Механическое повреждение этих пленок при указанных условиях может быть вызвано выходом плоскостей скольжения на поверхность металла [214].

3.2. Структура металлов и сплавов и их адсорбционная активность

Имеющиеся литературные данные убедительно свидетельствуют о том, что при определенных условиях структура металлических электродов, а также способ подготовки их поверхности оказывают значительное влияние на их адсорбционную активность [219—233].

В работах [219—221, 227, 228] исследовано влияние структуры железа на его адсорбционные свойства в кислых и щелочных средах. Адсорбцию оценивали по кривым дифференциальной емкости двойного электрического слоя.

Как показали проведенные исследования, адсорбционная активность железа, а следовательно, и степень заполнения его поверхности ингибирующими частицами в кислых средах существенно уменьшаются при повышении температуры отжига с 600 до 750°С и выше (рис. 9, 10).

Интересно отметить, что влияние ингибиторов на перенапряжение разряда ионов водорода и перенапряжение анодной реакции ионизации железа в кислых средах также сильно зависит от

температуры отжига [220]. Перенапряжение электрохимических реакций повышается от действия ингибиторов на много сильней у образцов, отожженных при 600, чем при 750°С. Здесь уместно отметить, что в серной кислоте, содержащей ингибирующие до-

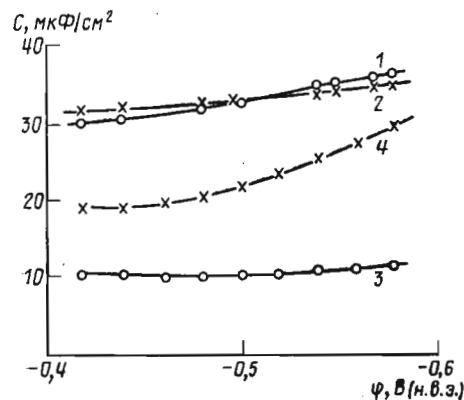


Рис. 9. Зависимость дифференциальной ёмкости (C) от потенциала железа зонной плавки в 1 н. HCl без добавки (1 и 2) и с добавкой 10^{-4} М трибензиламина (3 и 4) [221]:
1 и 3—отжиг при 600°С; 2 и 4—отжиг при 750°С. Частота тока 800 Гц

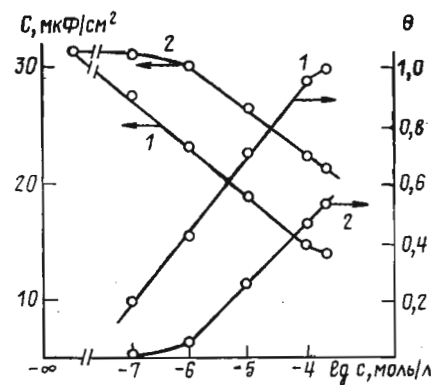


Рис. 10. Зависимость дифференциальной ёмкости (C) и степени покрытия (θ) поверхности железа зонной плавки от логарифма концентрации аллилфенилтиомочевины в 1 н. H_2SO_4 при $\phi = -0,350$ В (нвэ) [221]:
1—отжиг при 600°С; 2—отжиг при 750°С

бавки, скорость коррозии железа зонной плавки и железа Армко ниже у образцов, отожженных при 600, чем при 750°С [227]. В отсутствие ингибиторов эта скорость, наоборот, выше у деформированных образцов, чем у отожженных [227, 234].

Качественно аналогичное влияние температуры отжига на адсорбционную активность железа и перенапряжение разряда ионов водорода наблюдается и в щелочных средах [219—221, 228]. При этом адсорбция ингибирующих ионов на активных участках поверхности приводит к существенному снижению псевдоёмкости, связанной с адсорбированным водородом (рис. 11), и значительному перенапряжению разряда ионов водорода после отжига при 600°С и не оказывает или оказывает слабое влияние на эти величины после отжига при 750°С [219, 220].

Отмеченные выше большие различия в адсорбционной активности и коррозионно-электрохимическом поведении железа, подвергнутого деформации и отжигу при разных температурах, авторы работ [219—221, 227, 228] справедливо связывают со структурными изменениями, происходящими при нагреве деформированного металла и оказывающими определяющее влияние на число активных центров адсорбции.

Согласно данным [84, 235—237] дефектные участки кри-

сталлической решетки (например, места выхода дислокаций и границ зерен на поверхность металла, атомные ступени на линиях скопления, изломы на атомных ступенях) являются активными центрами поверхности, где облегчается адсорбция анионов, ингибирующих и пассивирующих частиц. Очевидно, что деформация должна увеличивать число таких активных центров, а отжиг-рекристаллизация уменьшать. Общеизвестно, что последний приводит к снятию искажений кристаллической решетки, резкому уменьшению плотности дислокаций, а также протяженности границ зерен в случае собирательной рекристаллизации.

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа структура железа после нагрева при 600°C оставалась еще не рекристаллизованной с сильно искаженной кристаллической решеткой [220, 228]. После отжига при 750°C металл имел рекристаллизованную структуру. В связи с этим не вызывает сомнений, что снижение эффективности действия ингибиторов и уменьшение адсорбции на поверхности железа, отожженного при температуре 750°C и выше, обусловлено уменьшением в процессе рекристаллизации числа активных центров адсорбции, которые являются и активными центрами растворения [228].

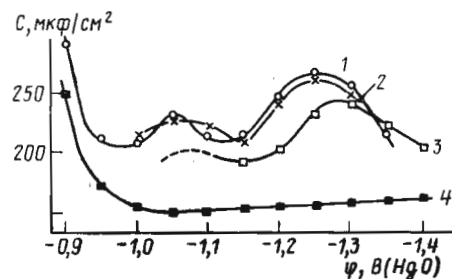


Рис. 11. Зависимость дифференциальной емкости (C) железа от потенциала в 1 н. КОН без добавки (1 и 2) и с добавкой 10^{-4} н. Na_2S (3 и 4) [219]: 1 и 4—отжиг при 600° , 2 и 3—отжиг при 750° . Частота тока 800 Гц

Аналогичные результаты были получены в работе [222] при изучении влияния структурного состояния платины на ее адсорбционную активность. Адсорбцию на платине изучали из раствора серной кислоты ($5 \cdot 10^{-3}$ н.), меченной радиоактивным изотопом серы ^{35}S , по величине β -радиоактивности образцов, отмытых водой от раствора в течение различного времени. Было показано, что деформация платины увеличивает в несколько

раз ее адсорбционную активность. С повышением температуры нагрева эта активность уменьшается, причем наиболее сильно в интервале $700\text{—}800^\circ\text{C}$, что авторы [222] объясняют образованием рекристаллизованной структуры с более совершенной кристаллической решеткой (рис. 12).

Неравноценность активных участков деформированного и отожженного материала подтверждают и данные работы [225], в которой показано, что введение ингибиторов увеличивает энергию активации процесса растворения малоуглеродистой стали в 1н. H_2SO_4 при ее коррозии под напряжением как в холоднокатаном, так и отожженном состоянии. Однако эффективность действия ингибирующих добавок в уменьшении скорости коррозии выше для деформированной стали. Эти результаты качественно согласуются с данными [238], где было установлено, что с ростом плотности дислокаций снижается стойкость стали к сульфидному растрескиванию, но увеличивается эффективность защиты ингибиторами.

В соответствии с работами [226, 239] действие ингибирующих добавок на анодное растворение никеля и его сплавов также может быть качественно различным в зависимости от структурного состояния материала. В частности, например, при введении ионов йода в раствор 1н. H_2SO_4 плотность тока пассивации деформированного никеля возрастает, а отожженного никеля — практически не изменяется [226]. При этом потенциал, соответствующий достижению пассивного состояния никеля, смещается в положительном направлении для деформированного материала и по существу остается неизменным для отожженного. Отмеченные различия в анодном поведении деформированного и отожженного никеля авторы [226] предположительно объясняют конкурирующей адсорбцией на активных участках поверхности ионов йода и пассивирующего кислорода. По-видимому, для деформированного никеля прочность адсорбционной связи ионов йода с активными центрами поверхности значительно выше, чем для отожженного. Тогда повышение степени заполнения поверхности ионами йода должно тормозить кислородную пассивацию деформированного никеля, что в действительности и наблюдается.

Интересно отметить, что влияние структуры металла на его адсорбционную активность проявляется не только в неорганических, но и в органических средах. Так, например, деформация увеличивает адсорбционную и химическую активность меди, железа и алюминия в растворе стеариновой кислоты [224]. Повышение адсорбционной активности деформированного материала прямо пропорционально увеличению плотности дислокаций.

Следует указать еще на один очень важный экспериментальный факт. Как известно, при адсорбции ингибирующего компонента в ничтожно малых количествах, достаточных для образования только десятых, а иногда даже сотых долей мономолеку-

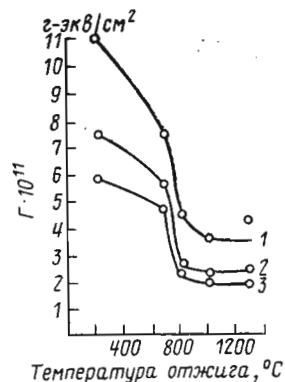


Рис. 12. Зависимость адсорбции Γ серной кислоты на платиновой жести от температуры отжига образцов, отмытых водой в течение [222]

1 — 30 с, 2 — 150 с, 3 — 750 с

лярного слоя, может наблюдаться снижение скорости растворения металла на порядок величины и более [182, 240—242]. Этот экспериментальный факт можно объяснить, если допустить наличие на поверхности корродирующего металла активных участков, растворение которых вносит основной вклад в суммарную скорость анодного процесса и на которых преимущественно адсорбируются ингибирующие частицы [182].

В этой связи большой интерес представляют данные, полученные в работе [241] при выяснении механизма действия ионов йода на процесс ионизации висмута. Оказалось, что ионы йода сильно тормозят анодный процесс растворения висмута только при малых степенях заполнения поверхности (менее 18%), а при более высоких степенях заполнения их тормозящее действие сменяется ускоряющим (рис. 13). Авторы [241] предположительно считают, что в начальный период времени ионы йода преимущественно заполняют центры с наиболее прочной связью (торможение анодного процесса), а затем по мере их заполнения — и центры с менее прочной связью (ускорение анодного процесса).

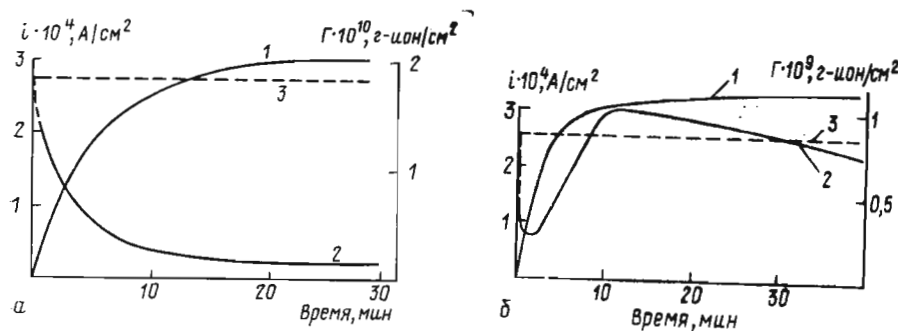


Рис. 13. Изменение величины адсорбции ионов I^- (1) и скорости анодного растворения висмута (2) во времени в растворе 1 M $HClO_4$ с исходной концентрацией NaI , равной $1 \cdot 10^{-7}$ M (а) и $1 \cdot 10^{-6}$ M (б), при $\varphi = 0,285$ В (н. в. э.) [241], 3 — скорость растворения висмута в 1 M $HClO_4$ при том же потенциале

Иными словами, для объяснения такого специфического действия ионов йода на процесс анодного растворения висмута авторы [241] используют представления о неоднородности поверхности висмутитового электрода и, в частности, наличии на ней центров с различной энергией связи. Последнее подтверждают и результаты адсорбционных измерений [243].

На неоднородность поверхности металлических электродов указывает также ступенчатый вид изотерм адсорбции кислорода (рис. 14) [244, 245]. Каждая площадка на изотерме адсорбции соответствует участкам поверхности с примерно одинаковой работой адсорбции. При сдвиге потенциала в положительном направлении в пределах такой площадки количество адсорбиро-

ванного кислорода остается неизменным. Причем потенциал, соответствующий началу площадки, характеризует энергию адсорбции на участках поверхности с каким-то определенным типом активных мест, а высота ступени — долю поверхности, занимаемую этими активными участками. При прочих равных условиях адсорбция кислорода на менее активных участках поверхности происходит при более положительном потенциале.

Необходимо отметить, что блокировка активных центров растворения на поверхности металла может, по-видимому, осуществляться не только ингибирующими или какими-либо пассивирующими частицами за счет посадки их из раствора [84, 182, 226, 240—242], но и в процессе селективного растворения сплава атомами более устойчивого [66] или пассивирующего [246] в данных условиях компонента. Последнее предположение было высказано в работе [246] для объяснения механизма влияния молибдена на коррозионную стойкость ферритных нержавеющей сталей Fe—18% Cr и Fe—26% Cr, содержащих не более 2—3% Mo.

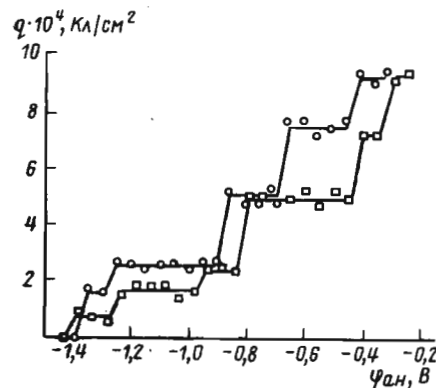


Рис. 14. Типичные изотермы адсорбции кислорода на двух различных висмутитовых образцах [244]:

q — количество электричества на 1 см^2 видимой поверхности, расходуемое на удаление сорбированного кислорода при катодной поляризации; $\varphi_{ан}$ — потенциал, при котором происходит адсорбция кислорода

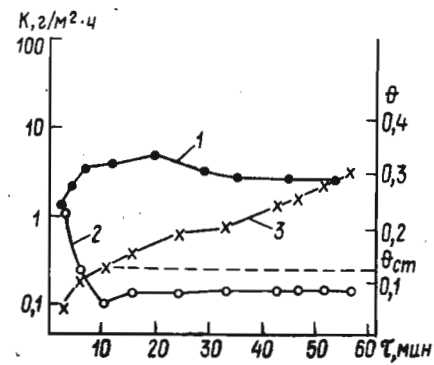


Рис. 15. Зависимость скорости растворения (K) сталей Fe—18% Cr (1) и Fe—18% Cr—2% Mo (2), а также степени заполнения θ (3) поверхности молибденсодержащей стали молибденом и его окислами от времени потенциостатического травления в 1 н. H_2SO_4 ($t = 22^\circ \text{C}$) при потенциале $-0,35$ В (н. в. э.); $\theta_{ст}$ — доля поверхности, занятая молибденом и его окислами к моменту достижения стационарного режима растворения

Как известно, добавки молибдена значительно повышают коррозионную стойкость ферритных нержавеющей сталей в кислых средах в активной области анодного растворения [247—

252]. При этом десятикратное торможение процесса растворения и достижение его стационарной скорости наблюдается даже при накоплении молибдена всего лишь в виде долей монослоя (рис. 15) [246].

Важно подчеркнуть, что в рассматриваемых условиях молибден находится в пассивном состоянии и по своей коррозионной стойкости значительно превосходит все другие компоненты исследованных сталей. Высокий тормозящий эффект молибдена при малых степенях заполнения им поверхности авторы [246] объясняют блокировкой атомами молибдена наиболее активных участков поверхности (например, выступов на атомных ступенях), которые, как известно [84, 182], могут оказывать существенное влияние не только на процесс растворения, но и пассивации металла.

Таким образом, совершенно очевидно, что роль активных центров поверхности в адсорбционно-химическом взаимодействии компонентов раствора с поверхностными атомами растворяющегося металла или сплава может быть чрезвычайно велика. Решающее влияние на число таких центров адсорбции и, возможно, их активность (при прочих равных условиях) оказывают многочисленные металлургические факторы, так как именно они в конечном счете ответственны за формирование реальной структуры металлических материалов.

3.3. Влияние деформации на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов

Известно [161—163], что пластическая деформация очень сильно изменяет тонкую структуру металлических материалов, создавая большое количество дефектов кристаллического строения. Для выяснения роли последних в процессе растворения в ряде работ проведено сопоставление коррозионно-электрохимических характеристик металлов и сплавов в деформированном и отожженном состояниях.

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что влияние деформации и напряжений на скорость растворения металлов и сплавов является сугубо специфическим, а не однозначным и зависит как от природы металла, так и химического состава агрессивной среды и условий ее воздействия [253—255]. Иными словами, деформация может приводить не только к повышению, но и снижению их скорости растворения, а также не оказывать на нее какого-либо заметного влияния [198, 201, 234, 253—261].

Большое число работ посвящено изучению влияния деформации на коррозионно-электрохимическое поведение железа и его сплавов в различных агрессивных средах [201, 204, 234, 255—259, 262, 263]. Рассмотрим некоторые из них.

Согласно [204] при деформации растяжением кремнистого железа со степенью 1—5% наблюдается увеличение его скорости коррозии в 0,01 н. H_2SO_4 . Эти результаты качественно согласуются с данными [259], где с увеличением числа гибов проволочных образцов скорость коррозии железа зонной плавки и углеродистых сталей в 1 н. H_2SO_4 и 0,1 н. HCl увеличивается (рис. 16, 17). В то же время в соответствии с данными [201] железо зонной плавки в деаэрированной 0,12 н. HCl растворяется с одинаковой скоростью в холоднокатаном и отожженном состоянии. Это, однако, не противоречит результатам, полученным

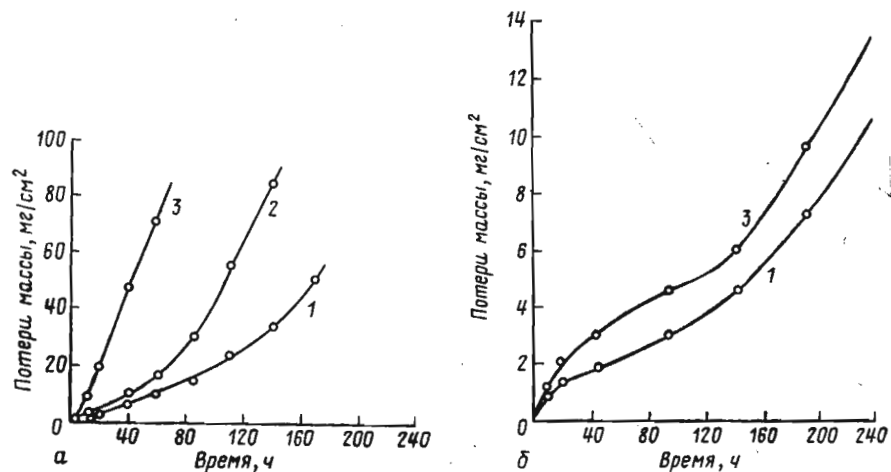


Рис. 16. Зависимость потерь массы железа зонной плавки от времени растворения в 1 н. H_2SO_4 (а) и в 0,1 н. HCl (б) при $30^\circ C$ [259]: 1 — отожженное состояние; число гибов проволочных образцов: 2 — 20, 3 — 60.

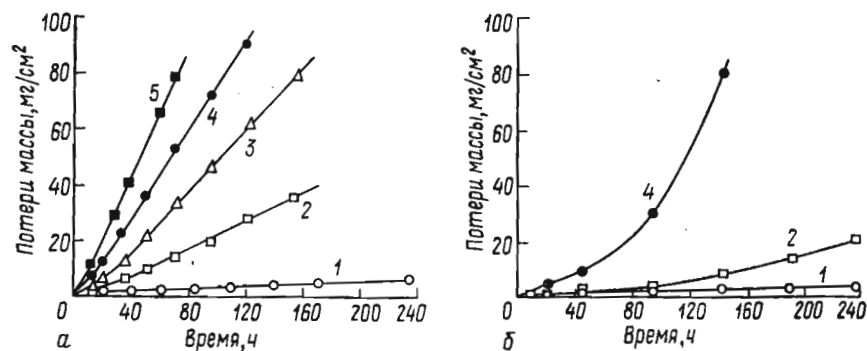


Рис. 17. Зависимость потерь массы углеродистой стали (0,08% С) от времени растворения в 1 н. H_2SO_4 (а) и в 0,1 н. HCl (б) при $30^\circ C$ [259]: 1 — отожженное состояние; число гибов проволочных образцов: 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80.

в работе [259], если принять во внимание, что условия деформирования в последней были совершенно иными, чем в работе [201], а влияние деформации на скорость коррозии железа не очень существенным (рис. 16, б).

Следует отметить, что с увеличением содержания углерода в стали ее скорость коррозии в 0,12 н. HCl возрастает, причем особенно сильно в холоднокатаном состоянии (рис. 18) [201].



Рис. 18. Зависимость скорости коррозии в 0,12 н. HCl (25° С) от содержания углерода в стали [201]:

1—после холодной прокатки (степень деформации 50%); 2—то же, что 1—отжиг при 950° С, 1 ч

Аналогичные результаты получены в работе [263], где показано, что влияние деформации на скорость коррозии в 0,1 н. HCl сплавов системы Fe—C—Si усиливается по мере увеличения содержания углерода в стали.

Вместе с тем известны случаи, когда скорость коррозии в 1 н. H₂SO₄ железа зонной плавки примерно в 10 раз превышала скорость коррозии железа Армко [234] и была значительно выше соответствующей скорости для некоторых углеродистых сталей [259]. Полагают [234, 259], что отсутствие корреляции между содержанием углерода в стали и ее скоростью коррозии связано с наличием в ней малых количеств примесей (например, меди, серы и др.) [264—266].

Экспериментальные данные показывают, что в реальных коррозионных системах влияние деформации на потенциал коррозии железа и сплавов на его основе может быть различным [234, 255, 257, 259, 267]. Так, например, в 1н. H₂SO₄ потенциалы коррозии железа разной степени чистоты и углеродистых сталей изменяются во времени [234, 259] и плохо воспроизводятся от образца к образцу [259]. Максимальный разброс в значениях потенциала коррозии разных образцов доходит до 30 мВ, что затрудняет выявление различий в потенциале коррозии отожженного и деформированного металла [259]. В работе [255] это различие не превышало 5,5 мВ, а в [257] потенциал коррозии деформированного металла был на 12—30 мВ отрицательнее, чем отожженного. В то же время потенциал коррозии кремнистого железа в 0,01 н. H₂SO₄ был на 22 мВ положительнее по сравнению с соответствующим для недеформированного материала [204].

В литературе выдвигаются различные причины часто наблюдаемого в кислых средах увеличения скорости коррозии железа и его сплавов под влиянием деформации.

Согласно данным [201, 204, 253, 263] повышенная скорость коррозии железа и некоторых сталей в деформированном состоянии связана с уменьшением перенапряжения разряда ионов водорода.

Как показали проведенные поляризационные измерения [201], плотность тока обмена по отношению к реакции выделения водорода для холоднокатаной углеродистой стали значительно выше, чем для отожженной, а для железа зонной плавки — практически не зависит от структуры металла и намного ниже, чем для углеродистой стали (табл. 9).

Таблица 9

Константы перенапряжения разряда ионов водорода для железа зонной плавки и углеродистой стали (0,15% С) в насыщенной водородом 0,12 н. HCl (рН 1,01), 25° [201]

Материал	Обработка	$\Phi_{кор}$, В (н.в.э.)	Тафелевский наклон β , В	Плотность тока обмена, i_0 , мА/см ²
Железо	Холодная прокатка	-0,305	0,10	$3,3 \cdot 10^{-5}$
>	Отжиг, 950°, 2 ч	-0,303	0,10	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь	Холодная прокатка	-0,26	0,12	$2,5 \cdot 10^{-2}$
>	Отжиг, 950°, 2 ч	-0,26	0,12	$2,0 \cdot 10^{-3}$

На основании результатов поляризационных измерений авторы [201] заключают, что повышенная скорость растворения углеродистых сталей в деформированном состоянии и особенно углеродистых и азотистых сталей после деформации с последующим низкотемпературным отпуском обусловлена более низким перенапряжением реакции выделения водорода в тех дефектных участках кристаллической решетки, где сегрегируют атомы углерода и азота (например, у дислокаций — атмосферы Коттрелла) или выделяются избыточные фазы (например, карбиды и нитриды железа). При этом полагают [263], что в кремнистых сталях кремний повышает активность углерода и вследствие этого облегчает его сегрегацию в дефектных участках кристаллической решетки, а также (при определенных условиях отжига) способствует выделению метастабильных карбидов игольчатого типа. Иными словами, влияние деформации на облегчение катодной реакции наиболее сильно проявляется в тех случаях, когда она приводит не только к структурной, но и химической неоднородности.

В соответствии с данными [257, 259] пластическая деформация увеличивает скорость анодной реакции ионизации железа. Облегчение процесса анодного растворения деформированного металла авторы [259] объясняют увеличением плотности и (или) активности дислокаций, которые становятся активными центрами растворения благодаря более низкой энергии связи атомов железа в этих центрах.

По данным [268], в стали 20 деформация одновременно облегчает как анодную, так и катодную реакции.

Совершенно с иных позиций дается объяснение возможного влияния деформации на скорость коррозии металлов и сплавов в работе [198]. На основании проведенных теоретических расчетов показано, что холодная деформация способствует повышению анодной активности металла только в том случае, если расстояние между линиями скольжения d превышает некоторое критическое значение, а именно $5 \cdot 10^{-5}$ см. В противном случае, частота колебаний атомов на ступенях линий скольжения становится настолько большой, что затрудняется их сольватация. При этом вклад атомов, растворяющихся со ступеней, в общую скорость растворения является незначительным.

Интересно отметить, что теоретические предсказания авторов [198] о характере влияния холодной деформации и напряжений на скорость растворения металлов находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, полученными в работе [172]. Установлено, например, что с увеличением содержания никеля в нержавеющей стали их стойкость к коррозионному растрескиванию в кипящем 42%-ном растворе $MgCl_2$ возрастает, причем время до разрушения стали увеличивается с 1 до 500 ч [172]. В то же время величина d при этом уменьшается с $\sim 0,7$ до $\sim 0,1$ мкм.

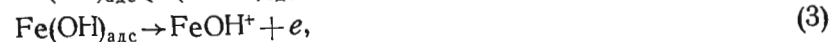
Как уже отмечалось, пластическая деформация при определенных условиях может влиять не только на скорость самопроизвольного растворения железа и сталей, но и на их электрохимическое поведение.

Имеющиеся литературные данные показывают, что влияние деформации на наклон анодных тафелевских прямых (b_a) железа и его сплавов не является однозначным. Так, в соответствии с данными [259, 262, 268] деформация не влияет на наклон этих прямых в растворах серной [259, 262, 268], соляной [262] и хлорной [262] кислот. Между тем, согласно [234, 269] в серной кислоте величина b_a для неотожженного железа составляет 30 мВ, а для отожженного при температуре выше $600^\circ C$ равна 38 [234] и 40 мВ [269].

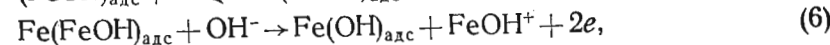
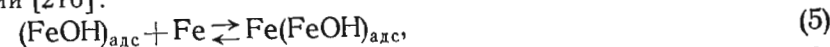
Хорошо известно, что растворение железа в кислых средах принципиально возможно по двум различным механизмам. Рассмотрению этих механизмов специально посвящены обзоры [215, 216], в связи с чем здесь нет необходимости останавливаться на них подробно. Отметим только, что в зависимости от

реализации того или иного механизма наклон анодных тафелевских прямых составляет 40 или 30 мВ, а порядок m_{OH^-} реакции по ионам OH^- равен при этом соответственно единице или двум.

В том случае, когда экспериментальные данные удовлетворяют условию $b_a = 40$ мВ и $m_{OH^-} = 1$, растворение железа может быть представлено следующими реакциями [216]:



При реализации другого механизма ($b_a = 30$ мВ, $m_{OH^-} = 2$) предполагают, что вслед за стадиями (1) и (2) протекают реакции [216]:



По мнению авторов [269, 270], преимущественное растворение железа по тому или иному механизму (при прочих равных условиях) существенным образом зависит от субструктуры металла и в первую очередь от числа активных центров поверхности. При низкой концентрации активных центров, которая обычно характерна для отожженного при высокой температуре металла, вероятность протекания реакции (5) мала и растворение железа в основном осуществляется по механизму, описываемому реакциями (1)–(4). С повышением плотности активных участков (в деформированном, а также отожженном при низкой температуре железе) возможность взаимодействия комплекса $FeOH$ с атомами железа увеличивается. Однако, судя по многочисленным экспериментальным данным, растворение железа в соответствии с реакциями (5)–(7) в действительности происходит очень редко [216].

Согласно данным [256] влияние холодной деформации на анодное поведение железа промышленной чистоты в насыщенной водородом 1 н. H_2SO_4 в основном сводится к уменьшению пассивной области анодного растворения (за счет достижения пассивного состояния стали при более положительном потенциале) (рис. 19).

Следует отметить, что при относительно умеренных степенях холодной деформации (26–30% и ниже) она не оказывает влияния на пассивационные характеристики аустенитных нержавеющей сталей типа 18–10 (18% Cr, 10% Ni) в серной кислоте [271, 272]. Влияние холодной обработки на анодное поведение этой стали в 1 н. H_2SO_4 заметно проявляется только при высоких степенях обжатия (50 и особенно 68%) и сводится к затруд-

нению достижения пассивного состояния стали [272]. При этом потенциал коррозии стали смещается в отрицательном направлении, критический ток пассивации увеличивается примерно на

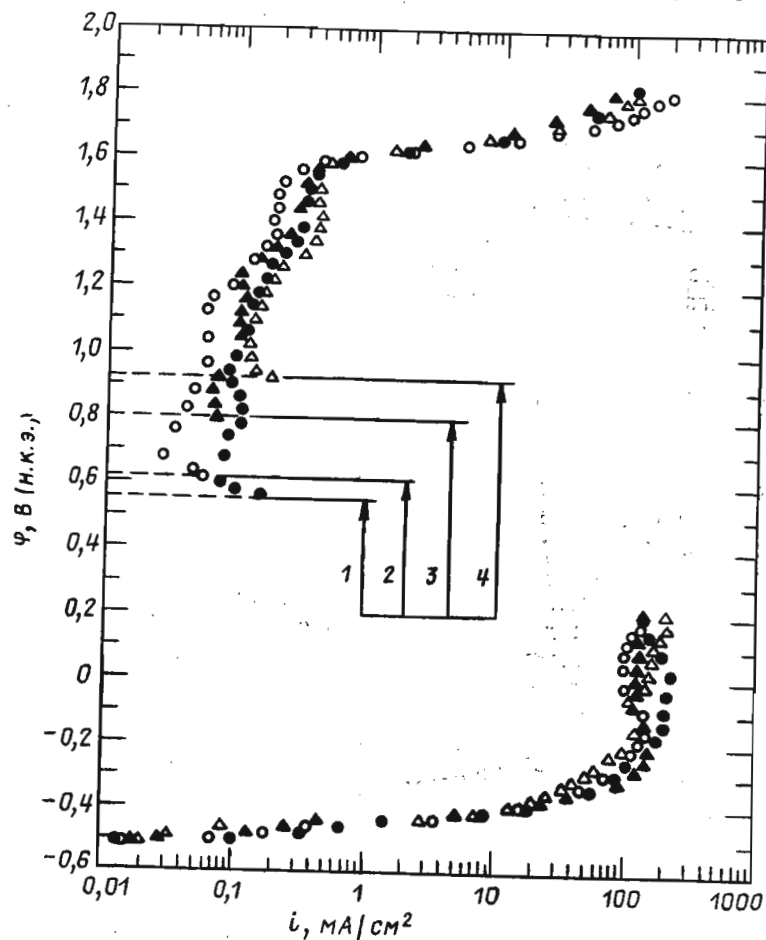


Рис. 19. Анодные поляризационные кривые железа в 1 н. H_2SO_4 при $22^\circ C$ [256]:

● и 1—отожженное состояние; ○ и 2—степень холодной деформации 22%; ▲ и 3—50%, △ и 4—66%; потенциал изменяли ступенями (через 20–40 мВ в зависимости от области поляризационной кривой), выдержка при каждом потенциале—3 мин. Пунктирными линиями отмечены потенциалы, соответствующие достижению пассивного состояния стали

два порядка величины, а плотность тока в пассивном состоянии сильнодеформированного материала в несколько раз превышает ток пассивации отожженных образцов (рис. 20). Наблюдаемые исключительно большие различия в анодном поведении отожженного и сильнодеформированного материала в активной об-

ласти анодного растворения авторы [272] связывают с образованием под действием деформации ОЦК-мартенситной фазы, которая при указанных условиях менее устойчива по сравнению с аустенитом.

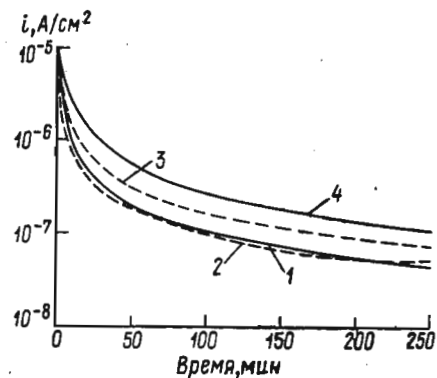


Рис. 20. Зависимость плотности тока в пассивном состоянии нержавеющей стали типа 304 от времени растворения в 1 н. H_2SO_4 ($27^\circ C$) при $\varphi = 0,400$ В (н.в.э.) [272]:

—отожженное состояние; 2—степень холодной деформации 26%, 3—50%, 4—68%

По данным [273], холодная деформация увеличивает скорость растворения низкоуглеродистых сталей в 0,5 н. NH_4NO_3 в пассивном состоянии, причем это увеличение пропорционально увеличению плотности дислокаций.

Таким образом, влияние деформации на коррозионно-электрохимическое поведение металлических материалов (при прочих равных условиях) может быть обусловлено как изменением их тонкой структуры, так и фазового состава [274, 165; 272]. В сталях, например, пластическая деформация может ускорять выделение карбидных фаз [274], а также способствовать распаду метастабильного аустенита с образованием других более стабильных фаз [165, 272].

Важно подчеркнуть, что в зависимости от состава и условий воздействия агрессивной среды роль деформации в процессе растворения металлов и сплавов проявляется в большей или меньшей степени. Приведем лишь некоторые характерные примеры.

Интересные результаты получены в [255] по изучению влияния pH раствора на анодное поведение углеродистой стали типа 1008 (0,06% C, 0,31–0,35% Mn, 0,005–0,007% P, 0,021–0,026% S, $\leq 0,01\%$ Si, 0,003–0,01% Al, 0,023–0,03% Cu). Так, в 0,6 М NH_4NO_3 в активной области анодного растворения и в области перепассивации существенных различий в скорости растворения деформированной и отожженной стали обнаружено не было. Однако в пассивной области это различие было огромным (рис. 21). Причем с увеличением степени деформации область пассивного состояния значительно сужалась. При модифицировании электролита добавками HNO_3 или NaOH с целью изменения pH раствора оказалось, что увеличение или уменьшение pH примерно на три единицы оказывает чрезвычайно большое

влияние на вид и положение поляризационной кривой исследованной стали независимо от ее структурного состояния. Однако поляризационные кривые для деформированной и отожженной стали при этом получаются почти идентичными (рис. 22). Аналогичная картина наблюдается при растворении стали типа 1008

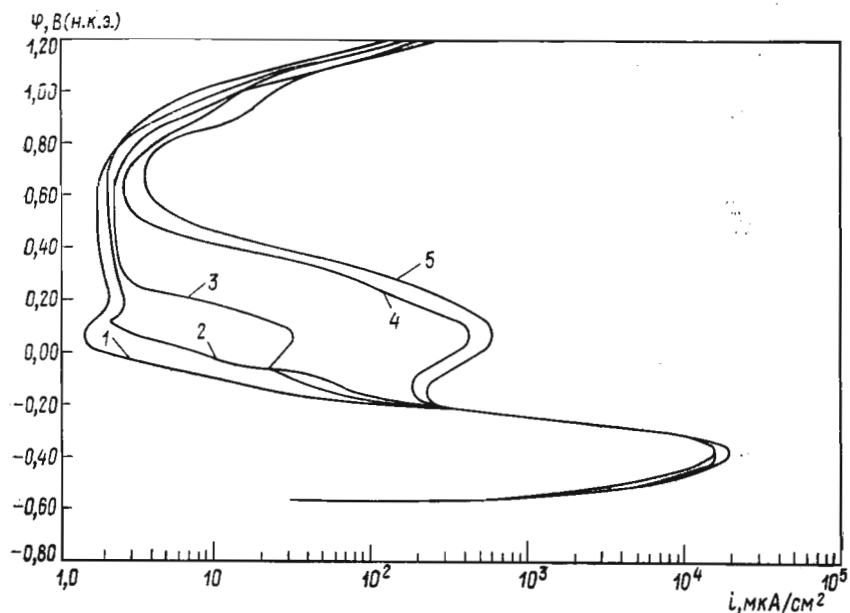


Рис. 21. Анодные потенциодинамические ($V=1,2$ В/ч) поляризационные кривые в $0,6$ М NH_4NO_3 (25°C) стали типа 1008 в отожженном (1) и деформированном (2—5) состоянии [255]:

деформацию создавали путем скручивания проволоки 1, 5, 20 и 40 раз (кривые 2, 3, 4 и 5 соответственно)

и в электролитах другого состава (рис. 23). По мнению авторов [255], имеется критический интервал значений pH раствора (pH 3—6), где влияние деформации на скорость растворения исследованной стали сказывается в наибольшей степени.

В соответствии с данными [258] деформация резко изменяет способность металла к взаимодействию с активирующим анионом раствора. Поэтому при выяснении роли деформации в растворении металла очень важно учитывать (наряду с pH раствора) его анионный состав. Так, в боратном буферном растворе (pH 7,4), не содержащем активирующих анионов, пассивация практически в равной степени сопровождается уменьшением скорости растворения железа в отожженном и деформированном

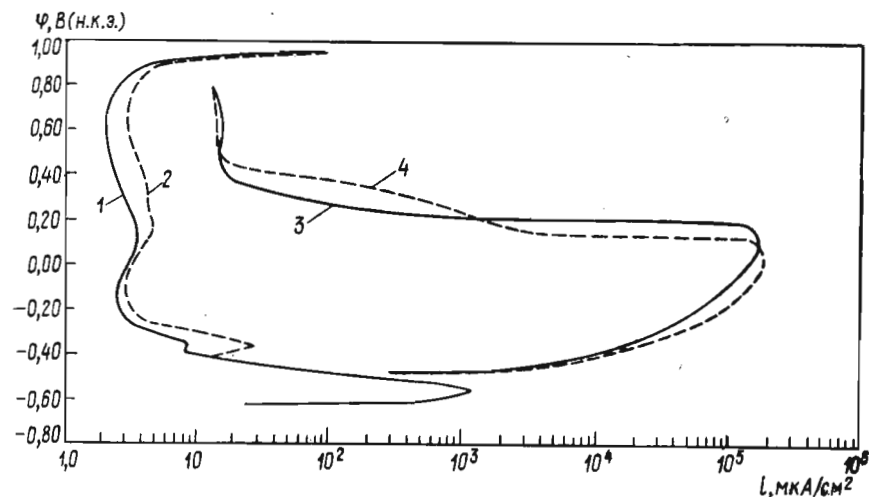


Рис. 22. Анодные потенциодинамические ($V=1,2$ В/ч) поляризационные кривые стали типа 1008 в растворе $0,6$ М NH_4NO_3 (25°C), содержащем добавки HNO_3 или NaOH [255]:

1 и 3 — отожженное состояние; 2 и 4 — деформированное (число скручиваний проволоки 40) 1 и 2 — pH 7,9; 3 и 4 — pH 1,85

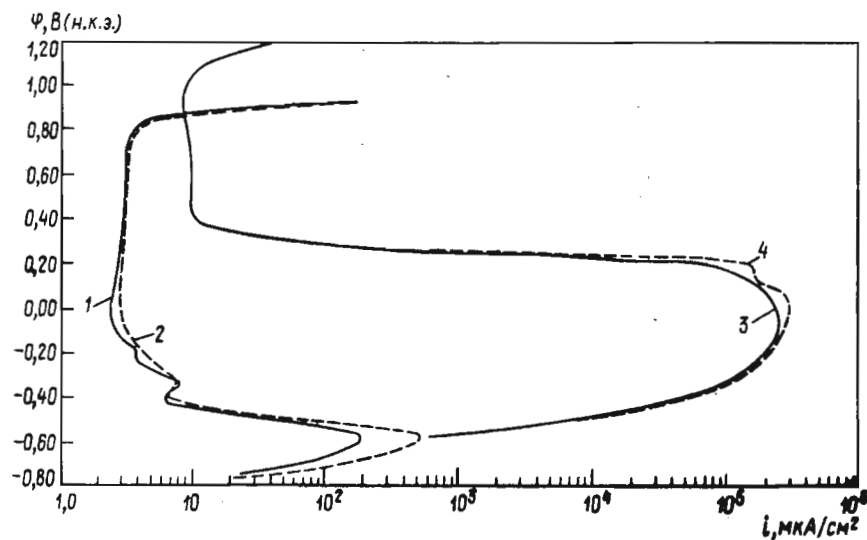


Рис. 23. Анодные потенциодинамические ($V=1,2$ В/ч) поляризационные кривые стали типа 1008 в $0,5$ М NaHCO_3 (1, 2) и в $0,1$ н. H_2SO_4 + $0,5$ М K_2SO_4 (3, 4) при 25°C [255]:

1 и 2 — pH 8,02; 3 и 4 — pH 1,85. Структурное состояние то же, что на рис. 22

состоянии [258]. В то же время в растворе, содержащем добавки перхлората натрия, скорость растворения отожженного металла в сотни раз выше, чем деформированного, что авторы [258] связывают соответственно с активным и пассивным состоянием железа.

Необходимо подчеркнуть, что с увеличением степени деформации и напряжений растворение металла часто локализуется в области линий скольжения [87, 259, 275]. В работе [275] установлено, например, что коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей в концентрированных хлоридных растворах протекает по механизму анодного растворения, причем образование коррозионных трещин инициируется вдоль линии скольжения, где имеет место разрушение поверхностной защитной пленки.

Следует также отметить, что стойкость аустенитных хромоникелевых сталей к коррозионному растрескиванию и их электрохимическое поведение зависят от легкости поперечного скольжения дислокаций [276—278]. В частности, в сталях, где поперечное скольжение дислокаций затруднено, пластическая деформация увеличивает плотность анодного тока в большей степени, чем там, где оно облегчено [278]. В последнем случае при облегченном скольжении активных анодных участков на поверхности растворяющегося металла образуется меньше вследствие взаимодействия дислокаций в плоскостях поперечного скольжения [278].

При определенных условиях деформация может оказывать влияние и на другие виды локальной коррозии (межкристаллитную, питтинговую, щелевую) [178, 255, 258, 279—282].

Согласно [255], например, критический потенциал питтингообразования деформированной стали типа 1008 в растворах 0,6 М NH_4NO_3 , содержащих хлор-ионы, на 30—100 мВ отрицательнее, чем для отожженной стали.

В заключение отметим, что при прочих равных условиях коррозионно-электрохимическое поведение металлических материалов (в том числе и характер адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов растворяющегося металла или сплава с компонентами раствора) может сильно зависеть от вида и степени деформации, схемы напряженного состояния, текстуры деформации*, режимов термической обработки и других металлургических факторов [253, 258—260, 273, 283, 284, 300]. Поэтому при сопоставлении результатов работ, выполненных различными авторами, необходимо иметь в виду все эти вышеперечисленные факторы, поскольку они оказывают решающее влияние на формирование структуры металла.

* Современные теоретические представления о процессах образования текстуры в металлах и сплавах изложены в [285].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ имеющихся литературных данных дает основание заключить, что коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов в сильной степени зависит, с одной стороны, от специфических свойств агрессивной среды, а, с другой стороны, от их тонкой структуры [84, 164, 166, 199, 205, 226, 286—291, 298, 299]. При исследовании процессов, протекающих на границе раздела фаз металл—электролит, в одинаковой степени должны учитываться оба эти фактора, так как именно они во многом определяют характер адсорбционно-химического взаимодействия (первой стадии процесса растворения металла) поверхностных атомов адсорбента с компонентами раствора (чаще анионами) [164, 182, 226, 240, 241, 292—297]. Очевидно, что только такой подход к изучению коррозионных процессов является единственно правильным и плодотворным, поскольку дает возможность составить о них объективное представление и проникнуть в их суть.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные показывают, что при определенных условиях роль дефектов кристаллической решетки, как активных центров адсорбции компонентов раствора, может быть очень велика. Сам по себе этот факт сомнений не вызывает. Однако систематических данных по влиянию анионного состава раствора, различных ингибирующих и пассивирующих частиц на процесс растворения металлов и сплавов с различной степенью дефектности кристаллической решетки пока явно не достаточно. Многие из опубликованных работ носят разрозненный характер и трудно сопоставимы друг с другом, так как выполнены на материалах, полученных разными способами, причем часто без указания технологии обработки металла давлением и количественной оценки плотности дефектов.

Дефектные участки решетки являются центрами не только структурной, но и химической неоднородности. Последняя возникает вследствие взаимодействия несовершенств кристаллического строения с примесными атомами и может быть причиной существенной электрохимической гетерогенности поверхности, а следовательно, и локального протекания коррозионных процессов. Между тем, для реальных коррозионных систем прямые экспериментальные данные по влиянию дефектов кристаллической решетки на электрохимическую гетерогенность поверхности (в первую очередь, распределение на ней тока) практически отсутствуют. Причем в подавляющем большинстве случаев сегрегация примесей в участках несовершенного кристаллического строения (в межкристаллитных зонах, у дислокаций, дефектов упаковки и др.) не подтверждена прямыми методами, что в значительной степени сопряжено с чрезвычайно большими методическими трудностями.

Для восполнения указанного пробела в наших знаниях о взаимосвязи между тонкой структурой металлов и сплавов и их коррозионно-электрохимическим поведением необходимо дальнейшее проведение исследований в данном направлении. Это даст возможность глубже понять роль дефектов кристаллической решетки в коррозионных процессах и на этой основе наметить пути повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов за счет создания в них оптимальной тонкой структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гегузин Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах. М., Гос. НТИ лит. по черн. и цветн. металлургии, 1962.
2. Бокштейн С. Э., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз Л. М. Электронно-микроскопическая автордиография в металловедении. М., «Металлургия», 1978.
3. Muller E. W. «Z. Phys.», 1937, 106, 132, 541.
4. Амелинск С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М., «Мир», 1968.
5. Ranzetta G. V. T. «Austral. Corros. Engineering», 1970, 14, № 6, 7
6. Howell P. R., Jones A. R., Ralph B. «J. Microsc.», 1974, 102, 323.
7. Приборы и методы физического металловедения. Перев. с англ. Вып. 2. М., «Мир», 1974.
8. Cowley J. M. «J. Nucl. Mater.», 1978, 69, 228.
9. Орлов Л. Г., Скакова Т. Ю. «Физика металлов и металловедение», 1978, 46, 404.
10. Aucouturier M., Lapasset G., Asaoka T. «Metallography», 1978, 11, 5.
11. Murr L. E., Venkatesh Eswarahlalli. «Metallography», 1978, 11, 61.
12. Brenner S. S., Wagner R., Spitznagel J. A. «Metallurg. Trans.», 1978, 9A, 1761.
13. Huntz A. M., Lacombe P. «Metallography», 1975, 8, 343.
14. Huntz A. M., Marchive D., Aucouturier M., Lacombe P. «Int. J. Appl. Radiation and Isotopes», 1973, 24, 689.
15. Кудинов Г. М., Любов Б. Я., Шмаков В. А. «Металлы», 1979, № 2, 176.
16. Любов Б. Я., Власов Н. М. «Физика металлов и металловедение», 1979, 47, 140.
17. Phillips V. A. «Acta metallurgica», 1963, 11, 1139.
18. Guyot P., Simon J.-P. Int. Colloq. on Grain Boundaries in Metals, Saint-Etienne (France), 16—20 June, 1975. «J. Phys.» (France), 1975, 36, № 10, suppl., p. 141.
19. Слезов В. В., Мчедлов-Петросян П. О. «Физика металлов и металловедение», 1978, 46, 262.
20. Бокштейн С. Э., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз Л. М. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1969, № 5, 59.
21. Карпенко Г. В., Гутман Э. М., Замостяник И. Е., Гавриленко Л. М. «Докл. АН СССР», 1969, 187, 389.
22. Колотыркин Я. М., Каспарова О. В. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 6. М., ВИНТИ, 1978, с. 180.
23. Aust K. T. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1969, 245, 2117.
24. Armijo J. S. «Corrosion», 1968, 24, 24.
25. Suits J. C., Low J. R., Jr. «Acta metallurgica», 1957, 5, 285.
26. Guard R. W. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1960, 218, 573.
27. Tromans D., Nutting J. «Corrosion», 1965, 21, 143.
28. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов. М., «Металлургия», 1975.
29. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., «Наука», 1978.
30. Бокштейн С. Э. Диффузия в металлах. М., «Металлургия», 1978.
31. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М., «Мир», 1966.

32. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., Изд-во ин. лит., 1966.
33. Schroeder K. Vacancies' 76. Proc. Conf. Point Defect Behav. and Diffus. Process, Bristol, 13—16 Sept., 1976. London, 1977, p. 51.
34. Eyre B. L., Loretto M. H., Smallman R. E. Vacancies' 76. Proc. Conf. Point Defect Behav. and Diffus. Process, Bristol, 13—16 Sept., 1976. London, 1977, p. 63.
35. Балуффи Р. В., Келлер Дж. С., Симонте Р. О. Сб.: «Возврат и рекристаллизация металлов». Перев. с англ. М., «Металлургия», 1966, с. 9.
36. Evans R. Vacancies' 76. Proc. Conf. Point Defect Behav. and Diffus. Process, Bristol, 13—16 Sept., 1976. London, 1977, p. 30.
37. Heald P. T. Vacancies' 76. Proc. Conf. Point Defect Behav. and Diffus. Process, Bristol, 13—16 Sept., 1976. London, 1977, p. 11.
38. Tomé C. N., Monti A. M., Savino E. J. «Phys. Stat. Sol.», 1979, 92B, 323.
39. Greenwood G. W. Vacancies' 76. Proc. Conf. Point Defect Behav. and Diffus. Process, Bristol, 13—16 Sept., 1976. London, 1977, p. 141.
40. Gleiter H. «Acta metallurgica», 1979, 27, 187.
41. Prakash S., Lucasson P. «Phys. Stat. Sol.», 1979, 91B, 339.
42. Eshelby J. D. Vacancies' 76. Proc. Conf. Point Defect Behav. and Diffus. Process, Bristol, 13—16 Sept., 1976. London, 1977, p. 3.
43. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенство структуры металла. М., «Металлургия», 1979.
44. Кауфман Дж., Мешу М. Сб. «Дефекты в закаленных металлах». М., Атомиздат, 1969, с. 7.
45. Гиндин И. А., Неклюдов И. М., Бобонец И. И. «Физика твердого тела», 1967, 9, 2969.
46. Johnson R. P. «Phys. Rev.», 1939, 56, 814.
47. Бокштейн С. Э. Диффузия и структура металлов. Сер. Успехи современного металловедения. М., «Металлургия», 1973.
48. Ньюмен Р. Сб.: «Термически активированные процессы в кристаллах». Перев. с англ. М., «Мир», 1973, с. 75.
49. Yoo M. H., Ohr S. M. «J. Appl. Phys.», 1972, 43, 4477.
50. Дохнер Р. Д., Топчиян И. И. «Физика твердого тела», 1970, 12, 2224.
51. Masumura R. A., Grupen W. B., Sines G. H. «Cryst. Lattice Defects», 1972, 3, 103.
52. Aust K. T., Iwao O. U. R. Evans Int. Conf. on Localised Corrosion, USA, Williamsburg, Dec. 1971. Houston, 1974, p. 62.
53. Anthony T. R. «Acta metallurgica», 1969, 17, 603.
54. Aust K. T., Westbrook J. H. «Acta metallurgica», 1971, 19, 521.
55. Anthony T. R. «Scr. Met.», 1968, 2, 509.
56. Hanneman R. E., Anthony T. R. «Acta metallurgica», 1969, 17, 1133.
57. Anthony T. R. «Acta metallurgica», 1970, 18, 307.
58. Anthony T. R., Hanneman R. E. «Scr. Met.», 1968, 2, 611.
59. Le Claire A. D. «J. Nucl. Mater.», 1978, 69, 70.
60. Aust K. T., Westbrook J. H. In: «Lattice defects in quenched metals». New York, Acad. Press, 1965, p. 771.
61. Aust K. T., Hanneman R. E., Niessen P., Westbrook J. H. «Acta metallurgica», 1968, 16, 291.
62. Seybolt A. U., Westbrook J. H., Turnbull D. «Acta metallurgica», 1964, 12, 1456.
63. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. Э., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М., «Металлургия», 1974.
64. Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Гвичия М. М. «Докл. АН СССР», 1977, 232, 71.
65. Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Сванидзе К. Г. «Сообщ. АН ГрузССР», 1970, 60, 53.
66. Pickering H. W., Wagner C. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, 698.
67. Лосев В. В., Пчельников А. П. Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. Т. 15. М., ВИНТИ, 1979, с. 62.

68. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. М., Гос. НТИ лит. по черн. и цветн. металлургии, 1959.
69. Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., Гос. НТИ лит. по черн. и цветн. металлургии, 1958.
70. Коттрелл А. Х. Теория дислокаций. М., «Мир», 1969.
71. Васильев Л. И. Дислокации в металлах и сплавах. Л., Изд-во ЛДНТП, 1963.
72. Берштейн М. Л., Займовский В. А. Структура и механические свойства металлов. М., «Металлургия», 1970.
73. Бойко В. С. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. № 2/7. Харьков, 1978, с. 21.
74. Heugten W. F. W. M. van, Caspers L. M., Hosson J. Th. M. de. «Phys. Stat. Sol.», 1972, 92B, 199.
75. Хирт Дж., Лоре И. Теория дислокаций. М., Атомиздат, 1972.
76. Fleischer R. L. «Acta metallurgica», 1963, 11, 203.
77. Cottrell A. H., Hunter S. C., Nabarro F. N. R. «Phil. Mag.», 1953, 44, 1064.
78. Власов Н. М., Любов Б. Я. «Физика и химия обработки материалов», 1972, № 1, 103.
79. Блантер М. С., Иванов И. И. Сб. «Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов». Научные труды Всес. заочного машиностр. инст. Т. 12. Ч. 1. М., 1975, с. 71.
80. Тавадзэ Ф. Н., Килитаури Т. И. Нормальный и дислокационный рост кристаллов. М., «Наука», 1965.
81. Pick H. J. «Nature», 1955, 176, 693.
82. Setty T. H. V., Ahmed M. F., Sheshadri B. S. «Curr. Sci.», 1973, 42, 167.
83. Mayanna S. M., Setty T. H. V. «Curr. Sci.», 1973, 42, 500.
84. Новаковский В. М., Трусов Г. М., Фандеева М. Ф. «Защита металлов», 1969, 5, 503.
85. Ubara Ituro, Yanagimoto Sadao, Tani Kazuo, Adachi Gin'va. «Nature», 1961, 192, 867.
86. Hall J. W., Rase H. F. «Nature», 1963, 199, 585.
87. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М., «Металлургия», 1974.
88. Балуффи Р. Сб.: «Термически активированные процессы в кристаллах». Перев. с англ. М., «Мир», 1973, с. 42.
89. Криштал М. А., Выбойщик М. А., Левин Д. М. Сб.: «Диффузионные процессы в металлах». Вып. 1. Тула, 1973, с. 184.
90. Криштал М. А., Филяев В. И. «Физика и химия обработки материалов», 1979, № 4, 115.
91. Laurent J. P., Lapasset G., Aucouturier M., Lacombe P. «C. r. Acad. sci.», 1972, 274C, 1549.
92. Laurent J. P., Lapasset G. «Int. J. Appl. Radiation and Isotopes», 1973, 24, 213.
93. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз М. Л., Сеченков Е. П. «Докл. АН СССР», 1968, 179, 1309.
94. Gibala R. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1967, 239, 1574.
95. Sturges C. M., Miodownik A. P. «Acta metallurgica», 1969, 17, 1197.
96. Asano S., Kitamura A., Otsuka R. «Scr. Met.», 1978, 12, 805.
97. Rosenhain W., Humphrey J. C. W. «J. Iron and Steel Inst.», 1913, 87, 219.
98. Mott N. F. «Proc. Phys. Soc.», 1948, 60, 391.
99. Ranganathan S. «J. Appl. Phys.», 1966, 37, 4346.
100. Ryan H. F., Suiter J. «J. Less-Common Metals», 1965, 9, 307.
101. Мах Лин Д. Границы зерен в металлах. М., Металлургиздат, 1960.
102. Грабский М. В. Структура границ зерен в металлах. М., «Металлургия», 1972.
103. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. М., «Мир», 1975.
104. Aust K. T., Chalmers B. «Metallurg. Trans.», 1970, 1, 1095.
105. Bristowe P. D., Crocker A. G. «Phil. Mag.», 1978, 38A, 487.
106. Marcinkowski M. J., Jagannadhan K. «Phys. Stat. Sol.», 1978, 50A, 601.
107. Smith D. A., Rae C. M. F. «Metal Sci. J.», 1979, 13, 101.
108. Dingley D. J., Pond R. C. «Acta metallurgica», 1979, 27, 667.
109. Атомная структура межзеренных границ. Сер. Новости твердого тела. Вып. 8. М., «Мир», 1978.
110. Gleiter H. «Krist. und Techn.», 1979, 14, 269.
111. Chalmers B. Structure and Properties of Metal Surfaces. Honda Memorial Series on Materials Science. N 1. Tokyo, 1973, p. 422.
112. Murr L. E., Hecker S. S. «Scr. Met.», 1979, 13, 167.
113. Brandon D. G., Ralph B., Ranganathan S., Wald M. S. «Acta metallurgica», 1964, 12, 813.
114. Assassa W., Guiraldenq P., Beaunier L., Froment M., Desestret A. 5eme Congr. eur. corros., Paris, 1973, S. 1., 1973, 241.
115. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. М., «Металлургия», 1971.
116. Fortes M. A., Ralph B. «Acta metallurgica», 1967, 15, 707.
117. Berghezon A., Fourdeux A. 4-eme Colloque de Metallurgy. Prop. des Joints de Grains, Saclay, 1960. Paris, 1961, p. 127.
118. Грузин П. Л., Мураль В. В., Фокин А. П. «Физика металлов и материаловедение», 1972, 34, 1326.
119. Spinder P., Nachtrieb K. «Metallurg. Trans.», 1978, 9A, 763.
120. Владимиров А. Б., Кайгородов В. Н., Клауман С. М., Трахтенберг И. Ш. «Физика металлов и материаловедение», 1978, 45, 1015.
121. Hanatake Yuko, Majima Kazuhiko, Mitani Hiroyasu. «Trans. Jap. Inst. Metals», 1978, 19, 669.
122. Majima Kazuhiko, Mitani Hiroyasu. «Trans. Jap. Inst. Metals», 1978, 19, 663.
123. Juve-Duc D., Treheux D., Guiraldenq P. «Scr. Met.», 1978, 12, 1107.
124. Adda Y., Philibert J. La diffusion dans les solides. T. 2. Saclay, France, 1966.
125. Powell B. D., Woodruff D. P. «Phil. Mag.», 1976, 34, 169.
126. McLean D. 4-eme Colloque de Metallurgy. Prop. des Joints de Grains. Saclay, 1960. Paris, 1961, p. 85.
127. Watanabe T., Murakami T., Karashima S. «Scr. Met.», 1978, 12, 361.
128. Seah M. P., Hondros E. D. «Proc. Roy. Soc. (London) A.», 1973, 335, 191.
129. Hondros E. D. Int. Colloq. on Grain Boundaries in Metals, Saint-Etienne (France), 16—20 June, 1975. «J. Phys.» (France), 1975, 36, № 10, suppl., p. 117.
130. Ogura T., McMahon C. J., Jr, Feng H. C., Vitec V. «Acta metallurgica», 1978, 26, 1317.
131. Hondros E. D., Seah M. P. «Metallurg. Trans.», 1977, 8A, 1363.
132. White C. L., Stein D. F. «Scr. Met.», 1977, 11, 613.
133. Hondros E. D. «Proc. Roy. Soc. (London) A.», 1965, 286, 479.
134. Goux C., Montuelle J. 4-eme Colloque de Metallurgie. Prop. des Joints de Grains. Saclay, 1960. Paris, 1961, p. 149.
135. Gupta D. «Metallurg. Trans.», 1977, 8A, 1431.
136. Inmann M. C., McLean D., Tipler H. R. «Proc. Roy. Soc. (London) A.», 1963, 273, 538.
137. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
138. Френкель Я. И. «Ж. эксперим. и теор. физики», 1946, 16, 39.
139. Гегузин Я. Е. Сб.: «Поверхностная диффузия и растекание». М., «Наука», 1969, с. 11.
140. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C. «Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A.», 1951, 243, 299.
141. Чернов А. А. «Успехи физ. наук», 1961, 73, 277.
142. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C. «Nature», 1949, 163, 398.
143. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966.
144. Gollisch H., Fritsche L. «Z. Phys.», 1979, 33B, 13.

145. Бокштейн С. З., Губарева М. А., Кишкин С. Т., Мороз Л. М. Сб.: «Поверхностная диффузия и растекание». М. «Наука», 1969, с. 264.
146. Солунский В. И., Радченко А. П. Сб.: «Поверхностная диффузия и растекание». М. «Наука», 1969, с. 230.
147. Блейкли Д. М. Поверхностная диффузия. М. «Металлургия», 1965.
148. Дистлер Г. И., Цун-син Т. Юй, Александрова Е. М. «Физика твердого тела», 1967, 9, 3000.
149. Дистлер Г. И., Герасимов Ю. М., Борисова Н. М. «Докл. АН СССР», 1965, 165, 329.
150. Дистлер Г. И., Кобзарева С. А. «Докл. АН СССР», 1967, 172, 1069.
151. Поверхностные свойства твердых тел. Ред. М. Грин. М., «Мир», 1972.
152. Хофман С. «Физика и химия обработки материалов», 1978, № 5, 68.
153. Набутовская О. А., Шпунт А. А. Сб.: «Работы по физике твердого тела». Вып. 1. Новосибирск, «Наука», 1967, с. 161.
154. Берзина И. П., Берман И. Б., Савинцев П. А. «Кристаллография», 1964, 9, 569.
155. Гезуин Я. Е., Ковалев Г. Н., Ратнер А. М. «Физика металлов и металловедение», 1960, 10, 47.
156. Гезуин Я. Е., Ковалев Г. Н. «Физика твердого тела», 1963, 5, 1687.
157. Павлов П. В., Пантелеев В. А. «Физика твердого тела», 1963, 5, 1454.
158. Косенко В. Е., Хоменко Л. А. «Физика твердого тела», 1961, 3, 2967.
159. Интат М. С., Типлер Н. Р. «Metallurg. Rev.», 1963, 8, 105.
160. Тёмкин Д. Е. «Кристаллография», 1979, 24, 421.
161. Бернштейн М. Л. Структура деформированных металлов. М., «Металлургия», 1977.
162. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., «Металлургия», 1974.
163. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М., «Мир», 1972.
164. Ягупольская Л. Н. Дисс. докт. хим. н. Киев, Ин-т проблем металловедения АН УССР, 1977.
165. Louthan M. R., Jr, Donovan J. A., Rawl D. E., Jr. «Corrosion», 1973, 29, 108.
166. Смушкевич Л. М., Скуднов В. А., Дубинский В. Н., Соколов Л. Д. «Физ.-хим. механика материалов», 1975, 11, № 4, 31.
167. Буткевич В. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н. М., ЦНИИТМАШ, 1978.
168. Свонн П. Р. Сб.: «Коррозия конструкционных материалов водоохлаждаемых реакторов». М., Атомиздат, 1965, с. 206.
169. Герасимов В. И., Рябченко А. В., Аксёнова Л. И., Буткевич В. Г. «Защита металлов», 1977, 13, 148.
170. Герасимов В. И., Рябченко А. В., Буткевич В. Г., Аксёнова Л. И., Чигал В., Кашова И., Гемперле А. «Защита металлов», 1977, 13, 662.
171. Романов В. В. «Защита металлов», 1969, 5, 382.
172. Swann P. R. «Corrosion», 1963, 19, 1021.
173. Куртасова Л. А., Полянский В. М. «Физ.-хим. механика материалов», 1978, 14, № 5, 35.
174. Губарева М. К., Горячко Ю. С. «Защита металлов», 1978, 14, 304.
175. Sihal V., Kasova J., Gemperele A., Rjabtchenkov A., Gherasimov V., Aksionova L. Eurocor 77. 6th Eur. Congr. Metal. Corros., London, 1977. London, 1977, p. 513.
176. Герчигова Н. С., Пархоменко Н. А., Киркина Н. Н., Кораблёва Г. Н. Сб.: «Конструкционные и жаропрочные материалы для новой техники». М., «Наука», 1978, с. 239.
177. Ожиганов Ю. Г., Горячко Ю. С., Шевченко О. Ф., Литвинов В. Е., Губарева М. К. «Защита металлов», 1978, 14, 84.
178. Вержбицкая Л. В. Межвуз. сб. научн. тр. «Наводороживание и коррозия металлов». Пермь, Изд-во Пермского Гос. Унив., 1978, с. 33.
179. Халдеев Г. В., Князева В. Ф., Кузнецов В. В. «Защита металлов», 1975, 11, 729.
180. Каспарова О. В., Боголюбовский С. Д., Колотыркин Я. М., Ульянин Е. А., Васюков А. Б., Юдина Н. С., Костромина С. В. «Защита металлов», 1979, 15, 147.
181. Колотыркин Я. М., Каспарова О. В., Васюков А. Б., Смахтин Л. А., Мехрошева Л. И., Боголюбовский С. Д. «Докл. АН СССР», 1979, 244, 1161.
182. Колотыркин Я. М. «Ж. Всес. хим. общества им. Менделеева», 1975, 20, 59.
183. Каспарова О. В., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1975, 11, 553.
184. Каспарова О. В., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1977, 13, 297.
185. Каспарова О. В., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1977, 13, 17.
186. Борщевский А. М., Скорчеллетти В. В., Ильюшина Л. К. «Защита металлов», 1976, 12, 447.
187. Кузнецов В. В., Коньшина Э. Н., Халдеев Г. В. Межвуз. сб. науч. тр. «Наводороживание и коррозия металлов». Пермь, Изд-во Пермского Гос. Унив., 1978, с. 3.
188. Vougaoui R., Cornet M., Talbot-Besnard S. «C. r. Acad. sci.», 1973, 277C, 231.
189. Asaoka T., Lapasset G., Aucouturier M., Lacombe P. «Corrosion», 1978, 34, 39.
190. Pickering H. W. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 143.
191. Маршаков И. К., Богданов В. П., Вигдорович В. И. Сб.: «Труды III Междунар. конгр. по коррозии металлов. Москва 1966». Т. 1. М., «Мир», 1968, с. 223.
192. Маршаков И. К. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 1. ВИНТИ, 1971, с. 138.
193. Красинская Л. И., Пчельников А. П., Лосев В. В. «Электрохимия», 1975, 11, 1393.
194. Parlapaniski M. «Werkstoffe und Korrosion», 1973, 24, 130.
195. Parlapaniski M. «Werkstoffe und Korrosion», 1972, 23, 581.
196. Kolotyrykin Ya. M. Proc. of the First Soviet-Japanese Seminar on corrosion and protection of metals. М., «Наука», 1979, p. 20.
197. Bass L. «Proc. Roy. Soc. (London) A», 1964, 277, 125.
198. Howard D., Pyle T. «Phil. Mag.», 1966, 14, 1179.
199. Новаковский В. М. «Защита металлов», 1979, 15, 3.
200. Романов В. В. «Защита металлов», 1967, 3, 559.
201. Foroulis Z. A., Uhlig H. H. «J. Electrochem. Soc.», 1964, 111, 522.
202. Swann P. R., Nutting J. «J. Inst. Metals», 1960, 88, 478.
203. Wyon G., Marchin J. M. «Phil. Mag.», 1955, 46, 1119.
204. Михайлов В. И., Романов В. В. «Защита металлов», 1973, 9, 585.
205. Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1975, 11, 675.
206. Bakish R., Robertson W. D. «J. Electrochem. Soc.», 1956, 103, 320.
207. McLean D., Northcott L. «J. Iron and Steel Inst.», 1948, 158, 169.
208. Колотыркин Я. М., Фрумкин А. Н. «Ж. физ. хим.», 1941, 15, 346.
209. Левич В. Г., Фрумкин А. Н. «Ж. физ. хим.», 1941, 15, 748.
210. Filinovsky V. Yu. «Electrochim. acta», 1980, 25, 309.
211. Dix E. H. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1940, 137, 11.
212. Архаров В. И. «Тр. ИФМ УФ АН СССР», 1958, вып. 20, с. 201.
213. Архаров В. И. Сб.: «Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряженном состоянии». М., Машгиз, 1960, с. 3.
214. Vermilyea D. A. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 162.
215. Флорианович Г. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М. «Электрохимия», 1967, 3, 1027.
216. Флорианович Г. М. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 6. М., ВИНТИ, 1978, с. 136.
217. Рябченко А. В., Никифорова В. М. Сб.: «Коррозия и защита металлов в машиностроении». Кн. 92. М., Машгиз, 1959, с. 19.
218. Рябченко А. В., Никифорова В. М. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1956, № 8, с. 2.
219. Батраков В. В., Никифорова Ю. А., Иофа З. А. «Электрохимия», 1970, 6, 1017.

220. Иофа З. А., Батраков В. В., Никифорова Ю. А. «Вестн. Моск. ун-та (Химия)», 1967, № 6, с. 11.
221. Иофа З. А., Батраков В. В., Никифорова Ю. А. «Cognos. Sci.», 1968, 8, 573.
222. Балашова Н. А., Жмакин Г. Г. «Докл. АН СССР», 1962, 143, 358.
223. Белецкий М. С. Сб.: «Тр. Всес. алюминиево-магн. ин-та», № 44. Л., 1960, с. 193.
224. Campbell R. V. «Nature», 1963, 197, 374.
225. Субботин Ю. В., Халдеев Г. В., Кузнецов В. В. «Защита металлов», 1976, 12, 433.
226. Колотыркин Я. М., Ягупольская Л. Н., Безолюк Е. С. «Защита металлов», 1973, 9, 551.
227. Батраков В. В., Батракова Ю. А., Иофа З. А. «Электрохимия», 1971, 7, 1012.
228. Никифорова Ю. А., Батраков В. В., Иофа З. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 42, 2133.
229. Coffin C. C., Tingley I. I. «J. Chem. Phys.», 1949, 17, 502.
230. Tingley I. I., Henderson I. H. S., Coffin C. C. «Canad. J. Chem.», 1956, 34, 14.
231. Simnad M. T., Ruder R. E. «J. Electrochem. Soc.», 1951, 98, 301.
232. Hackerman N., Stephens S. J. «J. Phys. Chem.», 1954, 58, 904.
233. Conway B. E., Barradas R. G., Zawidzki T. «J. Phys. Chem.», 1958, 62, 676.
234. Akiyama A., Patterson R. E., Ken Nobe. «Corrosion», 1970, 26, 51.
235. Lorenz W. J., Eichkorn G. «Ber. Bunsenges phys. Chem.», 1966, 70, 99.
236. Schwabe K. «Electrochim. acta», 1962, 6, 223.
237. Улиг Г. Г. «Защита металлов», 1966, 2, 513.
238. Медведева М. Л., Лившиц Л. С. «Физ.-хим. механика материалов», 1979, 15, № 1, 58.
239. Ягупольская Л. Н., Лавренко В. А., Козаченко Е. В. «Защита металлов», 1974, 10, 291.
240. Колотыркин Я. М., Лоповок Г. Г., Медведева Л. А. «Защита металлов», 1969, 5, 3.
241. Городецкий В. В., Букин А. П., Лосев В. В., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1976, 12, 35.
242. Скляров А. Т., Колотыркин Я. М. «Электрохимия», 1965, 1, 360.
243. Gorodetski V. V., Vikin A. P., Sharovalova E. G. Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Ferrara (Italy), 1975, p. 463.
244. Скорчеллетти В. В., Борщевский А. М., Батунова Л. П. «Защита металлов», 1973, 9, 698.
245. Батунова Л. П., Борщевский А. М., Скорчеллетти В. В. «Защита металлов», 1975, 11, 319.
246. Колотыркин Я. М., Пласкеев А. В., Княжева В. М., Кожевников В. Б., Раскин Г. С. «Докл. АН СССР», 1978, 243, 1483.
247. Чернова Г. П., Томашов Н. Д. Сб.: «Коррозия металлов и сплавов». № 2. М., «Металлургия», 1965, с. 7.
248. Lizlous E. A. «Corrosion», 1966, 22, 297.
249. Lizlous E. A., Bond A. P. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 22.
250. Rockel M. B. «Corrosion», 1973, 29, 393.
251. Jarleborg O., Steigerwald R. F., Meyer H. W. «Materiaux et Techniques», 1973, № 3, 147.
252. Каспарова О. В., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1977, 13, 297.
253. Mazza B., Pedefferri P., Sinigaglia D., Della Sala U., Lazzari L. «Werkstoffe und Korrosion», 1974, 25, 239.
254. Harwood J. «Corrosion», 1950, 6, 249.
255. France W. D., Jr. «Corrosion», 1970, 26, № 5, 189.
256. Finley T. C., Myers J. R. «Corrosion», 1970, 26, № 4, 150.
257. Markides A. C., Cocks F. «Corrosion», 1973, 29, 223.
258. Фрейман Л. И., Колотыркин Я. М., Гивенталь А. Я. «Защита металлов», 1965, 1, 286.
259. Green N. D., Saltzman G. A. «Corrosion», 1964, 20, 2931.
260. Томашов Н. Д., Иванов Ю. М. «Защита металлов», 1965, 1, 36.
261. Bühler H.-E., Schwenk W. «Z. Metallkunde», 1965, 56, 24.
262. Foroulis Z. A. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 532.
263. Foroulis Z. A. «Corros. Sci.», 1965, 5, 39.
264. Stern M. «J. Electrochem. Soc.», 1955, 102, 663.
265. Green N. D., Leonard R. B. «Electrochim. acta», 1964, 9, 45.
266. Williams E., Komp M. E. «Corrosion», 1965, 21, 9.
267. Simnad M. T., Evans U. R. «Trans. Faraday Soc.», 1950, 46, 175.
268. Гутман Э. М. «Физ.-хим. механика материалов», 1968, 4, 87.
269. Лоренц В., Эйхкорт Г. Сб.: «Труды III Междунар. конгр. по коррозии металлов. Москва, 1966». Т. 1. М., «Мир», 1968, с. 184.
270. Rosswag H., Eichkorn G., Lorenz W. J. «Werkstoffe und Korrosion», 1974, 25, 86.
271. Cvetkov Gjurov G., Novak P., Franz F. «Kovové mater.», 1976, 14, 696.
272. Elayaperumal K., De P. K., Balachandra J. «Corrosion», 1972, 28, 269.
273. Tikkanen M. H., Saarinen A., Yläsari S. Proc. 6th Scand. Corros. Congr., Gothenburg, 1971. Stockholm, 1971, p. 6—1.
274. Назаров А. А. «Защита металлов», 1978, 14, 563.
275. Scamans G. M., Swann P. R. «Corros. Sci.», 1978, 18, 983.
276. Hines J. G. «Corros. Sci.», 1961, 1, 21.
277. West J. M. «Corros. Sci.», 1961, 1, 178.
278. Герасимов В. А., Шувалов В. А., Андреева С. А. «Защита металлов», 1974, 10, 152.
279. Jelinek J., Neufeld P., Pickup G. A. «Brit. Corros. J.», 1978, 13, 112.
280. Гутман Э. М., Давыдов С. Н., Лукин Б. Ю. «Защита металлов», 1977, 13, 592.
281. Frankental R. P. «Corros. Sci.», 1968, 8, 491.
282. Maier I. A., Galvele J. R. «J. Electrochem. Soc.», 1978, 125, 1594.
283. Nayak H. V., Sudhakar, Vasu K. I., Prasad Y. V. R. K. «Scr. Met.», 1978, 12, 869.
284. Arora O. P., Metzger M. Proc. 4-th Int. Congr. on Metallic Corrosion, Amsterdam, 1969. Houston, NACE, 1972, p. 435.
285. Вишняков Я. Д., Бабарэко А. А., Владимиров С. А., Эгиз И. В. Теория образования тектур в металлах и сплавах. М., «Наука», 1979.
286. Райчевски Г., Милушева Т. «Защита металлов», 1975, 11, 558.
287. Schatt W. «Acta techn. Acad. sci. Hung.», 1974, 76, № 1-2, 39.
288. Князева В. Ф., Халдеев Г. В., Кузнецов В. В. Сб.: «Ингибирование и пассивирование металлов». Ростов-Дон, Изд-во Ростовского Гос. ун-та, 1976, с. 134.
289. Батраков В. П. Новые представления в области структурной и локальной коррозии металлов и сплавов. Доклад на 14 Межд. совещании по электрохимии, кинетике и термодинамике. М., 1963.
290. Uhlig H. H. «Proc. 4-th Int. Congr. on Metallic Corrosion, Amsterdam, 1969». Houston, NACE, 1972, p. 128.
291. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М., «Металлургия», 1974.
292. Колотыркин Я. М. «Успехи химии», 1962, 31, 322.
293. Колотыркин Я. М. «Ж. Всес. хим. об-ва им. Менделеева», 1971, 16, 627.
294. Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1967, 3, 131.
295. Лоповок Г. Г., Колотыркин Я. М., Медведева Л. А. «Защита металлов», 1966, 2, 527.
296. Yagupolskaya L. N., Moychan B. A. Proc. 4-th Int. Congr. on Metallic Corrosion, Amsterdam, 1969. Houston, NACE, 1972, p. 473.
297. Schwabe K., Schmidt W. «Corros. Sci.», 1970, 10, 143.
298. Буткевич В. Г., Герасимов В. И., Рябченков А. В. «Защита металлов», 1978, 14, 291.
299. Cammarota G. P., Felloni L., Palombarini G., Traverso S. Sostero. «Corrosion», 1970, 26, № 6, 129.
300. Matsukura K., Sato K. «Trans. Iron and Steel Inst. Jap.», 1978, 18, 554.

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

А. Н. Чемоданов, Я. М. Колотыркин

1. ВВЕДЕНИЕ

Непрерывное повышение требований к стойкости металлических и иных материалов, применяемых в технике, выдвигает перед коррозионной наукой все более сложные задачи, при решении которых все чаще возникает необходимость в использовании новых, более совершенных методов исследования. Измерение низких и быстро меняющихся скоростей коррозии металлов, особенно при наличии в системе побочных реакций, изучение закономерностей избирательного растворения компонентов сталей и сплавов, выяснение тонких деталей механизма коррозии в ряде случаев невозможно без использования высокочувствительных, селективных, надежных методов определения малых количеств вещества, переходящих в процессе коррозии из одной фазы в другую. В этом плане наибольшими возможностями обладают прямые методы, базирующиеся на принципах радиоизотопного элементного анализа. Как правило, радиоизотопы заранее вводятся в одну из реагирующих фаз и служат в качестве метки, поведение которой в изучаемом процессе характеризует поведение соответствующего меченого компонента системы. По способу детектирования излучения метки (обычно с помощью радиометрической или спектрометрической аппаратуры) эти методы принято объединять под общим названием «радиометрический метод» (РМ)*.

Впервые идея об использовании радиоактивных индикаторов для количественного определения вещества, переходящего из одной фазы в другую, была выдвинута еще в 1913 г. при рас-

* Название «радиометрический метод» в какой-то мере условно, поскольку возможны и другие способы регистрации излучения. Однако по сравнению с применявшимся ранее термином «радиохимический метод» оно представляется более удачным, так как отражает тенденцию к использованию при анализе смеси радиоизотопов чисто аппаратурных методов, не включающих трудоемкие операции радиохимического разделения элементов в пробе.

смотрении близкой к коррозионной задачи определения растворимости труднорастворимых солей [1]. Однако в полной мере плодотворность этой методической идеи для развития работ в области коррозии выявилась лишь в последние 20—30 лет. Широкому применению РМ в этот период способствовали два обстоятельства. Во-первых, начиная с 50-х годов, были развиты новые методические подходы, позволившие с помощью РМ исследовать кинетику растворения металлов в электрохимически контролируемых условиях. Сочетание радиометрических и электрохимических измерений чрезвычайно расширило возможности метода [2—6]*. Во-вторых, успехи в развитии реакторной и ускорительной техники, измерительной аппаратуры, увеличение номенклатуры и удельной активности поставляемых радиоизотопов создали необходимую материальную базу для проведения исследований.

Данная работа содержит три основных раздела. Сначала рассматриваются общие принципы применения РМ в коррозионных исследованиях, его возможности и ограничения, чисто методические аспекты, связанные с выбором радиоактивной метки и способа введения ее в образец, выбором наиболее подходящей методики измерений, опытной проверкой применимости метода в конкретных условиях эксперимента (что особенно важно при использовании чужеродной метки), некоторые вопросы аппаратурного оформления и т. д. В следующем разделе возможности РМ иллюстрируются на примере ряда конкретных исследований. Примеры выбирались таким образом, чтобы, с одной стороны, иллюстрировать разнообразие и эффективность радиометрических методик, а с другой, сконцентрировать внимание на тех проблемах, при решении которых, в силу особенностей РМ, применение его оказалось наиболее плодотворным. Именно задачи исследования положены в основу классификации обсуждаемых работ и лишь в отдельных случаях они группируются по методическому признаку. К чисто методическим относится, в частности, рассматриваемый в разделе, уже с теоретических позиций, вопрос о применимости метода чужеродной метки в коррозионных исследованиях. В отдельный раздел вынесены примеры использования радиоизотопов при исследовании некоторых явлений (формирование защитных поверхностных слоев, адсорбция, наводороживание и т. п.), существенных для развития коррозии и определяющих во многих случаях ее кинетику и механизм. Данный раздел охватывает лишь небольшую часть имеющегося обширного материала. В Заключении кратко сформулированы основные преимущества, которые дает применение РМ при изучении коррозионных процессов.

* Радиометрические измерения непосредственно в условиях электролиза были впервые осуществлены при изучении закономерностей электроосаждения металлов [7].

2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ РМ

2.1. Принцип метода

Протекание коррозионного процесса связано с переходом частиц через границу фаз, вследствие чего продукты реакции всегда оказываются в иной фазе, нежели исходное вещество. Для количественного определения продуктов это обстоятельство имеет немаловажное значение, поскольку упрощается их отделение от корродирующей основы. Трудности возникают лишь в том случае, когда продукты реакции нерастворимы в данной среде и накапливаются на поверхности испытуемого материала в виде плотно прилегающих слоев.

Возможны два способа прямого определения скорости коррозионного процесса с помощью РМ. Первый из них предусматривает предварительное введение радиоактивной метки в исследуемый образец. Далее образец помещают с соответствующую среду (обычно раствор электролита) и подвергают коррозионно-электрохимическому испытанию, в процессе которого измеряют уровень радиоактивности среды. По скорости накопления радиоактивности в коррозионной среде судят о парциальной скорости растворения меченого компонента образца. Если продукты реакции нерастворимы или летучи, то радиометрический анализ проводят, соответственно, после их удаления с поверхности радиоактивного образца или поглощения из газовой фазы. При исследовании коррозионного поведения образцов сложного химического состава вводят в них не одну, а несколько меток — радионуклидов присутствующих элементов. В этом случае селективный анализ продуктов на содержание одновременно нескольких меченых элементов в сопоставлении с результатами анализа исходного материала дает непосредственную информацию о закономерностях избирательного растворения компонентов. Дополнительные сведения удается получить, изучая распределение элементов в поверхностных слоях образца, формирующихся в процессе избирательного растворения. Для этого образец подвергают равномерному послойному травлению с последующим селективным анализом растворов. Селективный анализ основан на измерении спектра излучения, причем по энергии излучения судят о природе, а по интенсивности — о количестве определяемого элемента.

Если за время проведения коррозионного эксперимента в раствор переходит значительная доля первоначально присутствовавшего в образце меченого вещества, то скорость процесса можно определять не только по накоплению радиоактивности в продуктах коррозии, но и по убыли ее в растворяющейся фазе. В некоторых случаях последняя методика оказывается более удобной, например, при длительных коррозионных испытаниях с использованием больших объемов раствора или при испытаниях

в промышленных условиях. Иногда применяют совместно обе методики.

Второй способ заключается в том, что испытанию подвергают нерадиоактивный образец, а содержание растворенных продуктов коррозии в периодически отбираемых пробах раствора определяют с помощью методов радиоактивационного анализа. Ввиду ряда ограничений, связанных, в основном, с возможностью одновременной активации компонентов раствора и трудоемкостью анализа (облучение большого числа проб), этот способ менее удобен и используется редко [8, 9].

Применение РМ требует выполнения определенных условий. Прежде всего, необходимо, чтобы присутствующая в образце радиоактивная метка:

- а) в процессе испытания переходила в продукты коррозии с той же относительной скоростью, что и определяемый (меченый) компонент,
- б) не оказывала влияния на коррозионное и электрохимическое поведение изучаемого объекта,
- в) обладала удобными для ее регистрации ядерными характеристиками.

2.2. Выбор радиоактивной метки

Наилучшей меткой являются собственные радионуклиды определяемого элемента, поскольку в этом случае при соблюдении определенных условий (равномерное распределение метки, присутствие ее в той же химической форме, что и стабильные изотопы) исключается возможность ошибки анализа за счет селективного перехода метки в продукты коррозии или накопления ее в растворяющейся фазе*.

Предпочитают работать с γ -изотопами, выбирая при прочих равных условиях изотоп с максимальной энергией фотопика**. Линейчатый характер спектра γ -излучения позволяет с помощью соответствующей ядернофизической аппаратуры анализировать сложную смесь радионуклидов без их предварительного химического разделения. Тем самым упрощается количественное определение в продуктах коррозии одновременно нескольких элементов. Высокая проникающая способность γ -излучения облегчает его регистрацию и создает некоторые дополнительные

* Небольших различий в физико-химических свойствах изотопов одного элемента (включая различия в скоростях растворения) можно ожидать лишь для легких элементов, в первую очередь, водорода.

** Вероятность наложения фотопиков двух γ -изотопов, образованных в ядерном реакторе по (n, γ) -реакциям, с повышением энергии излучения изотопов снижается приблизительно по экспоненциальному закону [10]. Чувствительность γ -спектрометрического определения данного изотопа может уменьшиться в присутствии более жестких излучателей (вследствие влияния комptonовского распределения), но практически не зависит от наличия в анализируемой смеси радионуклидов с менее жестким излучением.

возможности, в частности, важную для исследования кинетики нестационарного растворения возможность непрерывного контроля радиоактивности раствора без вывода его из электрохимической ячейки (см. ниже). Определению γ -изотопов не мешают присутствующие в анализируемой пробе β - и α -излучатели.

β -Изотопы, как правило, обладают сплошным спектром излучения, что затрудняет их идентификацию и определение в смеси. Чисто инструментальный селективный анализ возможен лишь в тех случаях, когда число радиоизотопов не превышает двух — трех, а максимальные энергии β -частиц сильно различаются. Чаще всего исследования проводят с образцами, содержащими только одну радиохимически чистую β -метку. Малая длина пробега β -частиц, особенно в случае низкоэнергетических изотопов (^{63}Ni , ^{14}C , ^{35}S , ^3H), накладывает дополнительные ограничения, связанные со спецификой регистрации растворенных β -активных продуктов. Жесткое β -излучение, например, от изотопов ^{204}Tl или ^{210}Bi , удается фиксировать с приемлемой эффективностью через тонкую стеклянную мембрану, что обеспечивает возможность определения растворенных меченых продуктов непосредственно в ячейке [11, 12]. В подобных случаях использование β -метки может оказаться даже предпочтительным. Возможность «дистанционной» регистрации меченых продуктов, вообще говоря, сохраняется и в случае низкоэнергетических β -изотопов, если ввести в раствор жидкий [13] или твердый [14] сцинтиллятор.

Для α -частиц характерна крайне малая длина пробега, вследствие чего α -изотопы в качестве метки при радиометрическом определении растворенных продуктов практически не используются.

Важным параметром является продолжительность жизни радиоактивной метки. Долгоживущие радиоизотопы, период полураспада которых значительно превышает длительность коррозионного эксперимента (обычно от нескольких часов до нескольких недель), как правило*, удобнее. Отпадает необходимость вносить поправки на снижение во времени удельной активности определяемого элемента вследствие распада метки, сохраняется постоянная в ходе испытаний зависящая от удельной активности чувствительность анализа, проще решаются вопросы поставки и введения метки в исследуемый образец. Иногда в качестве метки применяют и более короткоживущие радиоизотопы с периодом полураспада не менее 2—3 ч (в пределе — несколько десятков минут). При активационном анализе непосредственно продуктов коррозии определение может быть основано на

* Изотопы со слишком большим временем жизни могут оказаться непригодными из-за характерной для них малой интенсивности и низкой энергии излучения. Наличие в смеси только долгоживущих радиоизотопов ограничивает возможности использования при анализе различий в периодах их полураспада.

регистрации еще более короткоживущих радиоизотопов с минимальным временем полураспада порядка нескольких минут.

В табл. 1 приведены «аналитические» радиоизотопы некоторых элементов, определение которых представляет наибольший интерес с точки зрения коррозионно-электрохимического исследования. Под «аналитическими» понимаются те изотопы (из

Таблица 1

Радиоизотопы некоторых элементов, наиболее подходящие для использования в качестве метки

γ -Изотопы	β -Изотопы	Период полураспада, сут
^{27}Mg , ^{28}Al , ^{51}Ti	—	10^{-3} — 10^{-2}
^{38}Cl	—	10^{-2} — 10^{-1}
^{56}Mn , ^{65}Ni , ^{64}Cu , ^{97}Zr , ^{109}Pd , ^{187}W , ^{197}Pt	^{31}Si (слабое γ -излучение)	10^{-1} —1
^{99}Mo , ^{115}Cd , ^{122}Sb , ^{195m}Pt , ^{198}Au	^{210}Bi	1—10
^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{114m}In , ^{117m}Sn , ^{124}Sb , ^{192}Ir	^{32}P , ^{35}S	10 — 10^2
^{60}Co , ^{65}Zn , ^{110m}Ag , ^{182}Ta	^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{63}Ni	$>10^2$

числа существующих для данного элемента), которые по совокупности признаков (тип и энергия излучения, период полураспада, доступность изотопа, возможность введения его в образец и т. д.) наиболее пригодны в большинстве случаев для использования в качестве метки. Как видно, большинство технически важных металлов имеет удобные для анализа долгоживущие γ -изотопы. В то же время такие металлы, как Be , Mg , Al , Ti *, подходящими собственными радиоизотопами не обладают. Радиометрическое определение скорости растворения подобных металлов обычно основано на использовании чужеродной метки — введенного в металл радиоизотопа другого элемента с близкими, по возможности, коррозионно-электрохимическими свойствами и удобными для регистрации ядерными характеристиками. В некоторых случаях метод чужеродной метки нахо-

* Единственный долгоживущий γ -изотоп титана Ti^{44} (период полураспада 47,3 года), получаемый в циклотроне по реакции $\text{Sc}(p, 2n)\text{Ti}^{44}$, труднодоступен и до последнего времени [15] в качестве метки при коррозионных исследованиях, по-видимому, не использовался.

дит применение и при исследовании поведения металлов, имеющих собственные долгоживущие радиоизотопы. Метод базируется на предположении о том, что в условиях коррозионного эксперимента чужеродная метка переходит в раствор равномерно, т. е. с той же относительной скоростью, что и определяемый элемент. Это предположение может, вообще говоря, не оправдываться (подробнее см. разд. 3.6) и для каждой конкретной системы требует тщательной опытной проверки. Примеры такой проверки даны в разд. 2.4.

2.3. Способы введения радиоактивной метки в образец

При любом способе введения метки* должны выполняться следующие требования.

1. Активация образца не должна приводить к заметному изменению его состава или нарушению структуры.

2. Концентрация метки должна обеспечивать необходимую чувствительность и точность определения компонента при последующих испытаниях.

3. Удельная активность компонента по всему растворяющемуся объему образца должна быть постоянной или, по крайней мере, меняться по известному закону (в некоторых случаях неравномерность распределения метки по площади образца учитывается при эталонировании [17]).

4. Количество примесных радиоизотопов, мешающих определению при выбранном способе регистрации метки, должно быть минимальным.

В качестве метки используют как готовые радиоизотопы, поставляемые в большом наборе промышленностью, так и радиоизотопы, возникающие непосредственно в исследуемом образце при его облучении нейтронами в ядерном реакторе или бомбардировке заряженными частицами на ускорителях. Применяя готовые изотопы, легче обеспечить необходимую радиохимическую чистоту метки и, при совместном присутствии в образце нескольких меток, оптимальное для анализа отношение их концентраций. Готовые изотопы удобны при приготовлении меченых амальгам и нанесении меченых гальванических покрытий. Их используют также в тех случаях, когда введение метки способом облучения требует слишком длительных экспозиций образца в ядерном реакторе или ускорителе (^{36}Cl , ^{63}Ni и др.), когда меткой служит радиоизотоп, выделяемый из продуктов деления

* При наличии у определяемого металла заметной естественной радиоактивности дополнительная активация образца может не потребоваться. В практике коррозионных исследований с применением РМ такой случай встречается крайне редко. Примером служит технеций, закономерности анодного растворения которого из собственной фазы и сплава с железом (0,1% Tc) изучали путем регистрации в продуктах коррозии присутствующих в исходном металле β -изотопов. [16].

урана, когда в качестве метки целесообразно применить радиоизотоп, поставляемый без носителя (в последнем случае принципиально возможно создавать в образце очень высокие удельные активности элемента). Учитывая требования техники безопасности, способы введения готовых изотопов в образцы должны быть достаточно просты; на практике применяют почти исключительно метод совместного с определяемым компонентом осаждения метки из раствора и метод плавления. При использовании собственных радиоизотопов элемента равномерность распределения метки в первом случае гарантируется, во втором — контролируется путем сравнения удельной активности порций металла, взятых из различных участков плавленого образца (см., например, [18]). Из других способов введения готовой метки в образец можно упомянуть метод поверхностной имплантации радиоактивных ионов, использовавшийся, в частности, при определении толщины окисной пленки на вентильных металлах [19].

Облучение в ядерном реакторе — сравнительно простой, доступный и чаще всего применяемый способ радиоактивации образцов. Под воздействием тепловых нейтронов в них обычно протекают ядерные реакции типа $M(n,\gamma)M^*$, в результате чего образуются радиоизотопы исходных элементов. Указанный способ весьма универсален и пригоден для введения в соответствующие металлы практически всех изотопов, представленных в табл. 1. Преимущества нейтронной активации заключаются в ее равномерности (для образцов обычных размеров, порядка нескольких см², интенсивность нейтронного потока практически одинакова во всех точках, эффекты самоэкранирования обычно невелики), возможности получения образцов с необходимой, иногда сравнительно высокой удельной активностью (достигается путем подбора режима облучения), возможности работы с образцами промышленной плавки. Поскольку образование радиоизотопа одновременно решает проблему его введения в образец, расширяются возможности использования в качестве метки изотопов с относительно небольшим временем жизни.

При выборе режима предварительного облучения образцов иногда полезно заранее оценить ожидаемую для этого режима чувствительность радиометрического анализа. Такая оценка проводится на основе известных ядерных характеристик образующихся при облучении изотопов с учетом параметров имеющейся в распоряжении экспериментатора измерительной аппаратуры. Пример расчета дан в работе [20].

Помимо основной реакции (n, γ) в ядерном реакторе протекают реакции на быстрых нейтронах типа (n, p) , (n, α) и др., в которых образуются изотопы соседних по Периодической таблице элементов. Кроме того, в облученном образце возможно появление дочерних радиоизотопов — промежуточных продуктов распада первично образующихся изотопов. И те, и другие статистически равномерно распределены в определяемом элементе

и могут, в принципе, использоваться в качестве чужеродной метки.

Другим способом введения в образец чужеродной метки является осуществление в нем ядерных реакций на ускоренных, например, в циклотроне, заряженных частицах: протонах (p), дейтронах (d), α -частицах и т. д. Указанный способ не обеспечивает столь же высокой интенсивности потока и однородности поля активирующих частиц, как при нейтронном облучении в канале реактора. Однако рациональный выбор режима работы ускорителя, размеров образца, двустороннее облучение мишени, модулирование пучка в процессе облучения позволяют, при необходимости, и в этом случае добиваться достаточно высокой степени равномерности распределения метки (см. разд. 2.4). Особенностью способа активации на заряженных частицах является то, что ее глубина может регулироваться за счет изменения режима облучения и относительно невелика: общая толщина активируемого слоя обычно не превышает 1 мм, равномерность распределения метки достигается в еще более тонких слоях. Это ограничивает возможности применения РМ, особенно при исследовании специфических видов коррозии. С другой стороны, локальный характер активации и, соответственно, низкий уровень суммарной наведенной радиоактивности (при высокой поверхностной активности в области «пятна» облучения) делает указанный способ очень удобным в случае проведения испытаний и организации контроля коррозии технологического оборудования непосредственно в производственных условиях, когда уровень радиоактивности в отсутствие радиационной защиты не должен превышать санитарных норм. В этом случае скорость равномерной коррозии можно определять по снижению во времени активности облученного участка поверхности, учитывая при расчете периоды полураспада и закон распределения метки по глубине [21]. Рекомендуемые методы активации заряженными частицами некоторых технически важных металлов приведены в табл. 2 [22].

Общим для способов введения радиоизотопов в образец за счет ядерных реакций является то, что активироваться могут не только те составляющие его элементы, которые представляют интерес для данного коррозионного исследования, но и другие присутствующие элементы, включая примесные. Кроме того, при облучении возможно образование нескольких радиоизотопов одного элемента, а также дочерних радиоактивных продуктов распада первично возникающих радиоизотопов. Все это усложняет γ -спектр, соответственно затрудняет селективный анализ и во многих случаях рассматривается как недостаток. Тем более, что при большом сечении ядерных реакций на примесных элементах и не слишком большом (но и не очень малом) времени полураспада возникающих в них радиоизотопов вклад примесей в суммарную наведенную радиоактивность может оказаться зна-

чительным даже при относительно низком содержании их в образце. Однако рациональный выбор условий радиоактивации образцов, измерительной аппаратуры и режима регистрации излучения позволяют обычно избежать осложнений при анализе.

Таблица 2

Рекомендации по активации металлов ускоренными заряженными частицами [22]

Металл	Тип ускоренных частиц	Регистрируемый γ -изотоп	Период полураспада	Участок γ -спектра, МэВ	Время выдержки после облучения	Возможная длительность коррозионного эксперимента
Al	α	^{22}Na	2,62 года	Фотопик 1,28	10 дней	Годы
Ti	p	^{48}V	16,1 дня	Фотопик 1,31	~20 дней	2 мес
V	d	^{51}Cr	27,7 дня	>0,1	~3 дня	3 мес
	α	^{52}Mn	5,72 дня	>1,0	~3 дня	20 дней
Cr	p	^{52}Mn	5,72 дня	>1,0	~3 дня	20 дней
	α	^{54}Mn	313 дней	Фотопик 0,84	40 дней	>1 года
Mn	p	^{54}Mn	313 дней	Фотопик 0,84	~3 дня	>1 года
Fe	p	^{56}Co	77,3 дня	>0,65	10 дней	6 мес
Co	p	^{58}Co	72 дня	>0,65	10 дней	6 мес
Ni	d	$^{56}\text{Co} + ^{58}\text{Co}$		>0,65	10 дней	6 мес
Cu	p	^{65}Zn	245 дней	>0,65	~1 неделя	>1 года
Zn	d	^{65}Zn	245 дней	Фотопик 1,12	~1 день	>1 года

С другой стороны, активацию микропримесей следует рассматривать как благоприятный фактор в тех случаях, когда необходимо контролировать их содержание в исходном материале и продуктах коррозии [23—25].

2.4 Метод чужеродной метки. Опытная проверка

Возможность применения метода чужеродной метки для определения малых скоростей растворения металла была впервые экспериментально обоснована на примере платинового электрода, подвергнутого облучению в ядерном реакторе [26—28]. В качестве метки использовался дочерний γ -изотоп ^{199}Au , присутствующий в облученном металле наряду с собственными радиоизотопами ^{197}Pt и ^{195m}Pt . Наличие в решетке растворяющегося металла собственных радиоизотопов, переходящих в раствор заведомо равномерно, упрощает методику проверки равномерности выхода чужеродной метки. Для этого достаточно сравнить отношения интенсивностей линий γ -спектра, отвечающих радиоизотомам платины и золота, для металла и для продуктов его растворения. В рассматриваемом случае эти отношения всегда оказывались одинаковыми, что подтвердило возможность определения растворенной платины по изотопу ^{199}Au , а также важную для практики анализа возможность ее определения (в отсутствие примесей) путем регистрации суммарной γ -активности раствора.

Если при выбранном способе радиоактивации металла собственные его радиоизотопы не образуются, то для проверки применимости метода чужеродной метки желательнее ввести их в образец, используя какой-либо дополнительный способ активации. С помощью такого приема была доказана возможность применения γ -изотопа ^{56}Co в качестве метки при изучении закономерностей растворения пассивного железа [29]. Метка ^{56}Co вводилась в металл путем облучения его ускоренными протонами в циклотроне. Кроме того, образец подвергался нейтронному облучению в ядерном реакторе, в результате чего в нем возникали γ -изотопы ^{59}Fe и ^{54}Mn . Проверку осуществляли в условиях нестационарного растворения железа (после скачкообразного изменения потенциала образца), для которых с большей вероятностью можно было ожидать неравномерного выхода чужеродных меток. Такой неравномерности, однако, обнаружить не удалось, на всех стадиях растворения обе чужеродные метки переходили в раствор со скоростями, пропорциональными скорости выхода изотопа ^{59}Fe .

Наконец, возможен случай, когда металл либо вовсе не имеет долгоживущих собственных радиоизотопов, либо применение их затруднено из-за малой доступности, сложности введения в образец и т. д. В этом случае проверку равномерности выхода чужеродной метки в раствор вместе с основным металлом осуществляют путем сопоставления уровня радиоактивности проб раствора, отбираемых в процессе коррозионного испытания, и содержания в них растворенного металла, измеренного каким-

либо другим аналитическим способом. Примером служит титан*, для которого предложено два варианта РМ с использованием чужеродных меток. Регистрируют либо ^{47}Sc , возникающий в металле по (n, p) -реакции при нейтронном облучении в ядерном реакторе [30]**, либо ^{48}V , образующийся при бомбардировке титана ускоренными протонами или ионами водорода [17]. Первый способ радиоактивации проще и, как правило, доступнее, второй обеспечивает возможность более длительной работы с меченым образцом, лучшие энергетические характеристики метки, более высокую степень ее радиохимической чистоты (не хуже 99% после выдержки облученного титана в течение 10 дней). При оптимальном режиме облучения в циклотроне и небольших размерах образца (не свыше $\sim 40 \times 8 \times 0,24$ мм) неравномерность распределения метки ^{48}V по толщине металла практически отсутствует, а по площади не превышает $\pm 20\%$ [17]. Пропорциональность выхода ^{48}V для таких образцов проверяли в условиях нестационарного растворения титана при потенциалах, отвечающих пассивному состоянию; радиоактивность отбираемых проб раствора была пропорциональна содержанию в них растворенного титана (определялось фотокolorиметрическим методом).

2.5. Экспериментальные методики и аппаратура

Контроль за растворением меченых электродов осуществляют либо путем периодического или непрерывного (проток) отбора проб электролита из соответствующей ячейки с последующим их радиометрическим (спектрометрическим) анализом, либо непосредственно в ходе испытаний путем регистрации во времени уровня радиоактивности электролита без вывода его из ячейки. Выбор между этими способами определяется задачей эксперимента и сложностью анализа (количество радиоизотопов, их ядерные характеристики и соотношение в смеси, необходимая чувствительность, допустимое время измерений и т. п.). В обоих случаях используют метод относительных измерений, при котором сравнивают уровни радиоактивности анализируемого раствора и эталонных растворов, содержащих известные количества определяемых элементов той же удельной активности. Менее точен, более трудоемок и поэтому почти не применяется (см., одна-

* Как указывалось выше, долгоживущий циклотронный изотоп ^{44}Ti используют крайне редко. Если коррозионная среда не активируется нейтронами, возможно определение титана в продуктах его растворения путем нейтронного облучения в ядерном реакторе непосредственно проб раствора, отбираемых в процессе коррозионного испытания, с последующим быстрым анализом по γ -изотопу ^{51}Ti (период полураспада 5,8 мин) [8].

** При этом одновременно активируются присутствующие в металле микропримеси, регистрация которых также предлагалась в качестве метода определения растворенного титана [8].

ко, [31]) метод, основанный на измерении абсолютной активности радиоизотопа-метки.

Основным преимуществом способа отбора проб является возможность повышения чувствительности и селективности анализа за счет улучшения статистики (достигается путем увеличения длительности измерения радиоактивности проб), использования различных режимов измерения (в частности, раздельного определения короткоживущих и, после их распада, долгоживущих изотопов), проведения дополнительных операций по подготовке проб (концентрирование, разделение изотопов и др.). Анализ облегчается в связи с отсутствием фонового излучения от электрода. Чувствительность анализа повышается также за счет того, что радиоактивность не накапливается в ячейке, а выводится из нее в процессе отбора проб. Последнее обстоятельство приобретает особое значение в случае сильно тормозящихся во времени коррозионных реакций, когда высокий уровень фонового излучения от радиоактивных продуктов, перешедших в раствор на начальных стадиях, мешает определению малых количеств вещества, растворяющихся на более поздних стадиях. Поэтому способ отбора проб дает определенные преимущества при измерении очень низких скоростей растворения, одновременном определении парциальных скоростей растворения составляющих многокомпонентных сталей и сплавов, исследовании закономерностей растворения в процессе пассивации и ингибирования. Отбор проб практикуется также при определении растворенных продуктов, меченных низкоэнергетическими β -изотопами, регистрация которых в электролите без вывода его из ячейки затруднена.

Если корродирующий образец имеет относительно несложный радиоизотопный состав (γ -, жесткие β -изотопы), а растворение его не слишком сильно тормозится во времени и отсутствуют ограничения по чувствительности анализа, то предпочтительным является способ измерения скорости растворения по скорости нарастания радиоактивности электролита в ячейке [32, 33]. Этот способ менее трудоемок, позволяет практически полностью автоматизировать процесс измерений, обеспечивает возможность получения информации о кинетике растворения непосредственно в ходе опыта и, соответственно, возможность корректировки дальнейшей программы опыта с учетом этой информации. Используя при регистрации излучения многоканальные избирательные радиометры, можно одновременно и непрерывно следить за переходом в раствор нескольких γ -изотопов, т. е. исследовать эффекты избирательного растворения компонентов корродирующего образца [34, 35]. Идентичность геометрических условий при измерениях облегчает расчет скорости растворения (оценку проводят по наклону кривой радиоактивности раствора — время). Проще решаются вопросы техники безопасности, поскольку анализ проводится без вывода радиоактивности из ячейки. На-

конец, особо ценным преимуществом такого способа является возможность исследования кинетики нестационарных коррозионных процессов, когда необходимо контролировать изменение радиоактивности электролита в ячейке за относительно короткие промежутки времени, избежав при этом ошибок, связанных с недостаточной точностью определения момента отбора проб раствора на анализ.

Методы определения скорости растворения, основанные на регистрации во времени уровня радиоактивности самого корродирующего материала, применимы лишь в тех случаях, когда относительное содержание в нем меченого компонента снижается вследствие коррозии на величину, превышающую статистическую погрешность радиометрического анализа (обычно 5—10%). Такие методы удобны при проведении длительных испытаний на общую коррозию (включая промышленные испытания и контроль с использованием образцов — «свидетелей» [36]), при изучении коррозионного поведения тонких покрытий и в ряде других случаев, когда исследуются образцы, меченные в тонком поверхностном слое (см., например, [30]).

Измерительная аппаратура. В простейшем случае одной метки или заведомо равномерного растворения всех меченых компонентов корродирующего образца анализ можно проводить, измеряя общий уровень излучения с помощью любого подходящего счетчика радиоактивности. Однако обычно при исследовании поведения образцов, активированных облучением, предпочтение отдается ядерным спектрометрам, поскольку даже в случае индивидуальных металлов возможна радиоактивация присутствующих в них микропримесей. Применение однокристалльных сцинтилляционных γ -спектрометров обеспечивает высокую чувствительность измерений и позволяет одновременно определять до 4—5 γ -изотопов (см., например, [37, 38]). Анализ более сложных радиоизотопных композиций осуществляют с помощью полупроводниковых γ -спектрометров, несколько уступающих сцинтилляционным по чувствительности, однако значительно (на порядок и более) превосходящих их по энергетическому разрешению. При необходимости, чувствительность можно повысить, используя дополнительный защитный сцинтиллятор, включенный с анализирующим Ge(Li)-детектором на антисовпадениях. Анализ проводят также с помощью многокристалльных сцинтилляционных γ -спектрометров, применение которых в режиме суммирования при совпадениях позволяет выделить из общего спектра излучения линии изотопов с каскадными γ -переходами. В последние годы наметилась тенденция к использованию при анализе аппаратурных комплексов, включающих наряду со спектрометрами также мини-ЭВМ, что в случае нейтронно-активированных многокомпонентных сталей и сплавов существенно облегчает и ускоряет расшифровку их γ -спектров [39, 40].

Избирательная радиометрическая аппаратура уступает ядерным спектрометрам по чувствительности и селективности анализа, зато надежнее, проще в эксплуатации и обеспечивает измерение более высоких уровней радиоактивности.

Методические вопросы, связанные с использованием ядерно-физической аппаратуры для аналитических целей, более подробно рассмотрены в монографии [41] и, применительно к конкретным задачам коррозионного исследования, в обзорных статьях [4, 5].

Ячейки. Опыты с отбором и последующим радиометрическим анализом проб раствора проводят в обычных электрохимических ячейках, не отличающихся от используемых при работе с нерадиоактивными электродами. Специфика РМ проявляется лишь в выборе способа крепления электрода, которое должно осуществляться, по возможности, быстро и без применения сложных операций типа впаивания в стекло. Твердый электрод чаще всего фиксируют в ячейке путем прижима или точечной приварки к нерадиоактивному токоподводу.

Более специфичны ячейки, применяемые в установках непрерывного контроля накопления радиоактивных продуктов в электролите. В этом случае требуется защита детектора радиоизлучения от фонового излучения электрода, что особенно важно при использовании в качестве метки γ -изотопов. Снижение уровня фона достигается обычно за счет того, что измерительная кювета и детектор вынесены за свинцовый защитный экран. Дополнительным экраном может служить слой ртути, заливаемый в рубашку ячейки [42]. Основная часть ячейки и кювета соединены между собой стеклянными трубками и образуют цельнопаяный замкнутый контур, в котором осуществляется принудительная циркуляция электролита [32, 43]. Такая конструкция обеспечивает высокое (до 2—3 с) быстродействие ячейки, определяемое временем, необходимым для усреднения концентраций в контуре.

Циркуляцию можно осуществлять различными способами, например, с помощью аэрлифта [42]. Однако чаще применяют центробежный насос, основой которого служит остекленная немагнитная железная пластинка, вращающаяся под действием магнитного поля. Подобная ячейка изображена в схематическом виде на рис. 1 [34], где представлена также блок-схема радиометрической части установки, предназначенной в данном случае для непрерывной регистрации содержания в электролите одновременно двух γ -меток. Близкая по конструкции ячейка и несколько отличающийся вариант двухканальной радиометрической установки описаны в работе [35].

Принцип магнитного перемешивания использовался и в ряде других ячеек, включая такую, в которой движение жидкости по контуру осуществляется за счет вращения самого электрода [44].

Пространственное разделение основной части ячейки и измерительной кюветы позволяет, при необходимости, повысить точность радиометрического анализа (за счет улучшения статистики) путем перехода от непрерывного к периодическому контролю растворенных продуктов. В этом случае циркуляция раствора через кювету периодически отключается и содержание продуктов, отвечающее моменту остановки, определяется в процессе более длительных измерений.

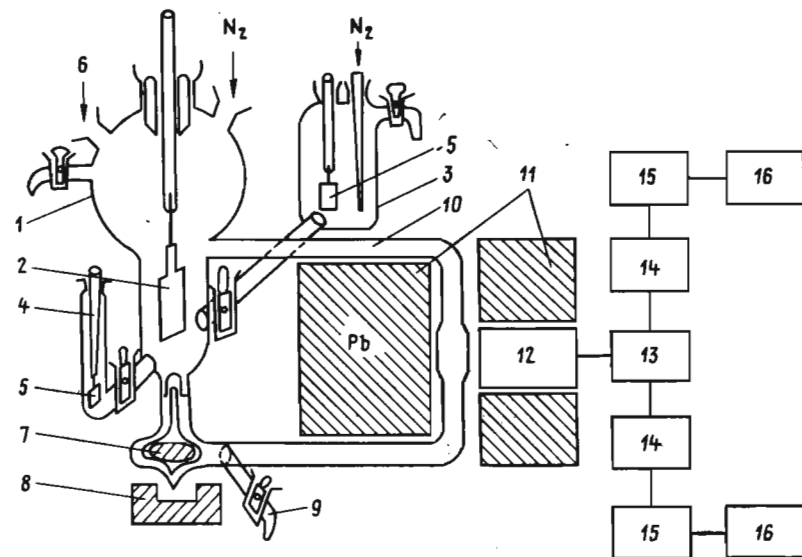


Рис. 1. Электрохимическая ячейка и блок-схема радиометрической установки для коррозионно-электрохимических исследований с непрерывной регистрацией в электролите двух γ -меток [34]:

1 — основная часть ячейки; 2 — исследуемый радиоактивный электрод; 3, 4 — отделения для вспомогательных электродов; 5 — вспомогательный электрод; 6 — электролитический ключ к электроду сравнения; 7 — центробежный насос; 8 — магнитная мешалка; 9 — кран для отбора проб; 10 — циркуляционная трубка с кюветой; 11 — свинцовая защита; 12 — сцинтилляционный детектор; 13 — предусилитель; 14 — усилитель; 15 — одноканальный дифференциальный дискриминатор; 16 — интегратор с самопишущим потенциометром или пересчетный прибор с цифроречитательным устройством

Сам принцип перемещения части раствора на время анализа из основного объема ячейки без ее разгерметизации в защищенную свинцом измерительную кювету впервые был реализован при изучении кинетики электродных процессов на амальгамах, меченных γ - и жесткими β -изотопами [45]. Раствор передавливался в кювету с помощью газа, детектором излучения служил гейгеровский счетчик, при анализе β -активных растворов

использовали кювету с тонкостенной стеклянной мембраной, малая толщина которой (~0,1 мм) обеспечивала возможность регистрации β-изотопов с максимальной энергией излучения ≥0,4 мэВ*.

Описаны также ячейки с мембраной, впаянной непосредственно в их боковую стенку. Конструкция одной из таких ячеек, предназначенной для исследования кинетики и механизма процессов разряда-ионизации на амальгамных электродах, позволяет не только следить за накоплением радиоактивного металла в электролите, но также фиксировать переход металла в индикаторный ртутный электрод вследствие протекания на его поверхности реакции диспропорционирования низковалентных промежуточных частиц раствора амальгам [47].

2.6. Чувствительность и точность радиометрических измерений. Радиационные эффекты

Чувствительность определения некоторых технически важных металлов в образцах, облученных нейтронами в потоке ~10¹³ н/см²·с, иллюстрируется данными табл. 3 [48]. Современная γ-

Таблица 3

Чувствительность определения элементов после нейтронного облучения образца в потоке ~10¹³ н/см²·с [48]

Элемент	Чувствительность определения в 1 г образца, %
Mn, Cu, In, La, W, Ir, Au	10 ⁻¹⁰ —10 ⁻⁸
Na, V, Cr, Co, Ga, Pd, Sb, Ta, Os, Rh	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁷
Al, K, Ni, Zn, Ge, Nb, Mo, Ru, Ag, Cd, Sn, Te, Pt	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁶
Mg, Si, Ca, Ti, Fe, Zr, Tl, Bi	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁵

спектрометрическая техника обеспечивает высокую чувствительность при селективном анализе весьма сложных многокомпонентных систем. Иллюстрацией служат данные табл. 4, взятые из работ, в которых исследовалось растворение одновременно нескольких компонентов и примесных элементов сложнолегированного сплава 0X23H28M3D3T (06XH28MDT) [23, 39] и сплава Fe18Cr3Mo [49]. Использовались спектрометры со сцинтилляционными (NaJ/Tl) и полупроводниковыми (Ge/Li) детекторами.

* Менее жесткое β-излучение можно регистрировать через тонкие полимерные мембраны, аналогично тому, как это делается при проведении адсорбционных измерений [46].

Таблица 4

Чувствительность определения (г) γ-активных компонентов и примесей в некоторых сплавах и продуктах их растворения

Элемент	Регистрируемый изотоп/период полураспада	06X23H28M3D3T		Fe18Cr3Mo [49]
		NaJ(Tl) [23]	Ge(Li) [39]	
Fe	⁵⁹ Fe/45,1 дня	2·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁸
Cr	⁵¹ Cr/27,8 дня	2·10 ⁻⁹	3·10 ⁻⁹	1·10 ⁻¹⁰
Ni	⁵⁶ Ni/2,56 ч	1·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷	—
Mo	⁹⁹ Mo/66 ч	1·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁹	5·10 ⁻¹¹
Cu	⁶⁴ Cu/12,8 ч	1·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻¹⁰	—
Mn	⁵⁶ Mn/2,57 ч	1·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁰	—
W	¹⁸⁷ W/23,9 ч	—	2·10 ⁻¹⁰	—
Время облучения, ч		66	70	100
Поток нейтронов, н/см ² ·с		1,2·10 ¹³	1,2·10 ¹³	3·10 ¹³
Время охлаждения, ч		—	10	—

Данные по чувствительности регистрации некоторых низкоэнергетических β-изотопов приведены в табл. 5 [14].

Статистическая погрешность анализа составляет обычно величину порядка 5—10%, иногда больше, редко 3%. Проверку на отсутствие аппаратных погрешностей осуществляют путем проведения многократных измерений, результаты которых должны подчиняться распределению Пуассона.

Таблица 5

Чувствительность регистрации низкоэнергетических β-изотопов в отсутствие эффекта гашения для жидкого сцинтиллятора (10 мл) и сцинтилляционных гранул (2 г) [14]

Изотоп (энергия излучения, кэВ)	Чувствительность измерения			
	кюри/мл		г/мл	
	жидкий сцинтиллятор	сцинтилляционные гранулы	жидкий сцинтиллятор	сцинтилляционные гранулы
³ H(18)	5·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻⁹	2,5·10 ⁻¹⁰	2,5·10 ⁻⁹
⁶³ Ni(67)	2,5·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻⁹	2,5·10 ⁻⁹
¹⁴ C(155)	2·10 ⁻¹¹	0,7·10 ⁻¹¹	4·10 ⁻¹⁰	0,5·10 ⁻¹⁰
³⁵ S(167)	2·10 ⁻¹¹	0,7·10 ⁻¹¹	2·10 ⁻¹²	0,7·10 ⁻¹²

Помимо случайных, следует учитывать также возможность систематических ошибок, связанных с неоднородностью поля активирующих частиц и эффектами экранирования основных и эталонных образцов при облучении, с адсорбцией радиоактивных продуктов растворения на стенках, погрешностями отбора проб и т. п. Существуют методические приемы, с помощью которых

3.1. Определение низких скоростей растворения. Индивидуальные металлы, карбиды, металлоокисные электроды

Высокая чувствительность РМ обеспечивает возможность измерения крайне низких скоростей растворения, причем в условиях, когда другие электрохимические реакции, реализующиеся на электроде, протекают с несоизмеримо более высокими скоростями. Примером может служить исследование коррозионно-электрохимического поведения молибдена в кислых неокислительных средах [56]. Метку (γ -изотоп ^{99}Mo) вводили в электрод путем его облучения в ядерном реакторе, продукты растворения в отбираемых пробах электролита определяли с помощью γ -спектрометра. Скорости растворения, рассчитанные по результатам анализа, не зависели от удельной активности образцов (варьировалась в пределах 25—210 мКи/г), катодные и анодные поляризационные кривые, характеризующие в данном случае кинетику выделения водорода и транспассивного растворения металла, совпали для радиоактивных и нерадиоактивных образцов (рис. 2,а). Таким образом, наличие радиоактивной метки в металле не сказывалось на его коррозионном и электрохимическом поведении в условиях испытаний, т. е. радиационные эффекты можно было не учитывать.

Чувствительность анализа (10^{-10} — 10^{-9} г Мо в пробе) позволила не только надежно определить низкие (порядка 10^{-8} А/см²) стационарные скорости растворения пассивного молибдена при потенциалах катодного выделения водорода, но и обнаружить характерный для многих пассивирующихся металлов эффект значительного снижения скорости растворения в потенциостатических условиях на начальных стадиях после приведения металла в контакт с электролитом (рис. 2,б). Сопоставление полученных данных с результатами аналогичного исследования [57], проведенного с использованием колориметрического метода анализа, демонстрирует преимущества более чувствительного РМ при определении именно низких стационарных скоростей растворения. Действительно, если для области потенциалов интенсивного растворения (область перепассивации) результаты, полученные обоими методами, практически совпали, то скорости растворения пассивного молибдена, рассчитанные по данным колориметрии, оказались сильно завышенными (рис. 2,а), в основном, вследствие неучета вклада в определяемую среднюю величину высоких нестационарных скоростей растворения на начальных стадиях процесса.

Подобные исследования с использованием в качестве метки собственных γ -изотопов, вводимых в образцы путем предварительного нейтронного облучения, были проведены для целого

удается избежать подобных ошибок. Не рекомендуется, в частности, работать с нейтронно-активированными образцами, содержащими в больших количествах элементы с высоким сечением захвата нейтронов. К анализируемым пробам раствора следует добавлять носитель — нерадиоактивное вещество, содержащее определяемый элемент в той же химической форме, что и продукты растворения.

Один из возможных источников ошибок — протекание побочных ядерных реакций, приводящих к образованию идентифицируемого радиоизотопа-метки. Так, например, в случае нейтронного облучения образцов, содержащих помимо палладия также серебро и кадмий, метка ^{109}Pd будет образовываться как в основной реакции $^{108}\text{Pd}(n, \gamma)^{109}\text{Pd}$, так и в реакциях $^{109}\text{Ag}(n, p)^{109}\text{Pd}$ и $^{112}\text{Cd}(n, \alpha)^{109}\text{Pd}$. Поэтому удельная активность палладия в этих образцах окажется выше, чем в одновременно облученном палладиевом эталоне. Подобные осложнения могут возникать и в тех случаях, когда регистрируемый изотоп одного из присутствующих в образце элементов одновременно является дочерним продуктом распада присутствующего радиоизотопа другого элемента.

Более детальное обсуждение проблем, связанных с оценкой точности и чувствительности инструментальных методов радиоизотопного анализа, можно найти в монографии [50].

На возможность получения ошибочных данных при некорректном использовании метода чужеродной метки указывается в разд. 3.6.

Радиационные эффекты. В данном случае под радиационными эффектами понимается влияние, оказываемое радиоактивацией образца на его коррозионно-электрохимические характеристики. РМ применим в тех случаях, когда эти эффекты отсутствуют или настолько малы, что ими можно пренебречь. Теоретические оценки [4, 51] в согласии с результатами экспериментальной проверки на ряде металлов (Pt, Mo, Ti, Cr, Fe и др.) показали, что при используемых режимах предварительного облучения и уровнях радиоактивности образцов радиационные эффекты в заметной степени не должны проявляться, хотя полностью исключить такую возможность, по-видимому, нельзя [52, 53]. Поэтому при разработке новых радиометрических методик целесообразно опытным путем убедиться в малости радиационных эффектов, тем более, что по отношению к другим электрохимическим реакциям, не связанным с растворением материала электрода, аналогичные эффекты могут быть значительными при тех же поглощенных дозах излучения и удельных активностях образцов [54, 55].

ряда индивидуальных металлов, в первую очередь, наиболее коррозионностойких, таких как металлы группы платины (Pt, Ir, Ru, Pd). Исключительно высокая стойкость благородных металлов в большинстве известных электролитов и в различных условиях поляризации существенно ограничивала возможности исследования их коррозионно-электрохимического поведения до

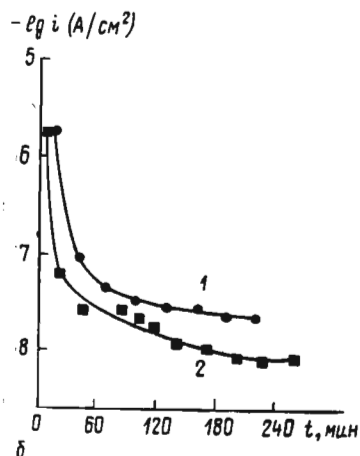
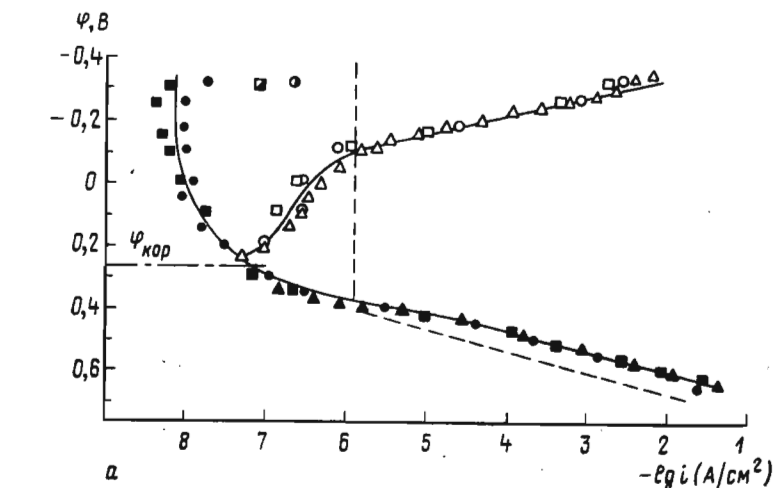


Рис. 2. а — Влияние потенциала на скорость растворения молибдена (●, ■, ▲) и выделения водорода (○, □, △) в 1н. H_2SO_4 и 1н. HCl [56]. Точки (○, ■) отвечают нестационарным скоростям растворения, точки (▲, △) получены для нерадиоактивного электрода. Кривая (— — —) построена по данным [57]. б — изменение во времени скорости растворения молибдена в 1н. H_2SO_4 (1) и 1н. HCl (2) при потенциале $-0,32$ В [56]

разработки соответствующих высокочувствительных радиометрических методик. Наиболее детальному изучению в методическом плане была подвергнута платина. На примере именно этого металла были впервые продемонстрированы преимущества, которые дает применение методов сцинтилляционной γ -спектромет-

рии при определении особо низких скоростей растворения (повышение чувствительности и точности измерений) [26, 27], доказана возможность проведения коррозионных измерений с помощью чужеродной метки (дочерний изотоп ^{199}Au) [26—28], установлено отсутствие заметных радиационных эффектов для процесса растворения в условиях преимущественного протекания побочных электрохимических реакций [26—28].

Исследования коррозионно-электрохимического поведения платины, выполненные с помощью РМ, позволили выяснить многие особенности анодного растворения этого металла. Были обнаружены существенные различия в кинетике и механизме растворения платины в активном и пассивном (окисленном) состояниях [58], показана принципиальная возможность регулирования коррозионной стойкости платиновых анодов путем введения в электролит небольших добавок некоторых органических соединений [59, 60]. Сопоставление данных радиометрических измерений с результатами исследования состава и структуры поверхности Pt-анодов позволило обосновать возможность локализации процесса растворения платины вблизи неметаллических включений, присутствующих в металле [61, 62]. Некоторые закономерности анодного растворения платины оказались сходными с закономерностями растворения других благородных металлов. Так, для платины был установлен параллелизм между кинетикой растворения металла при высоких анодных потенциалах и кинетикой одновременно протекающей на электроде реакции выделения кислорода, интерпретированный как указание на наличие общих стадий для этих формально независимых процессов. В случае других электрохимических реакций, реализующихся в системе (выделение хлора, синтез хлоркислородных соединений), такая связь отсутствовала [28, 63—65]. Позже аналогичные данные были получены с помощью РМ для рутения [66, 67] и, частично, для палладия [68].

Одно из достоинств РМ, обусловленное его высокой чувствительностью, заключается в том, что определение коррозионных характеристик не требует растворения значительных количеств металла. Это особенно важно в тех случаях, когда низкие скорости растворения твердого металла, обычно не отличающиеся высокой воспроизводимостью, лишь в малой степени зависят от изучаемого параметра. В подобных случаях для повышения надежности результатов желательно всю серию измерений с варьированием указанного параметра проводить в одном опыте и в условиях, исключающих возможность заметного растравливания поверхности образца. В качестве иллюстрации приведем результаты одного из опытов, в которых исследовалось влияние концентрации ионов хлора на кинетику растворения Pt-анода при потенциалах электросинтеза хлорной кислоты [63] (рис. 3). В данном случае общее количество платины, растворившейся за время опыта, не превышало несколько десятков монослоев

металла, чувствительность анализа составляла $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ г Рт в пробе.

РМ оказался также весьма полезным при определении низких скоростей растворения некоторых проводящих неметаллических материалов таких, как карбиды и окисные композиции. Нейтронное облучение подобных веществ приводит обычно к γ -активации лишь металлической компоненты, и в отношении

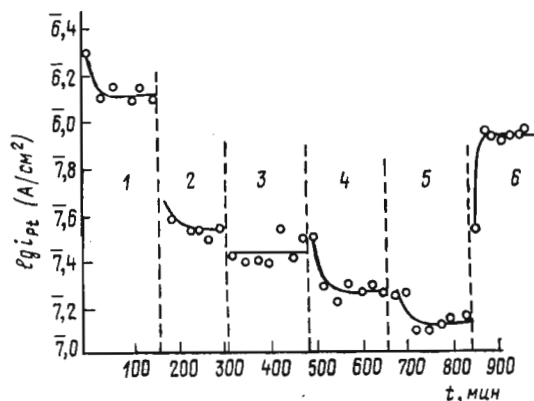


Рис. 3. Изменение скорости растворения платины в HClO_4 при добавлении HCl . Потенциал 2,8 В (н. в. э.), общая концентрация кислоты 3 г-экв/л; концентрация HCl , н.: 1 — 0,00; 2 — 0,009; 3 — 0,027; 4 — 0,09; 5 — 0,27; 6 — 0,00 [63]

методики радиометрического анализа эти исследования мало чем отличаются от исследования поведения соответствующих металлов. С помощью РМ было показано, что по коррозионно-электрохимическим характеристикам карбид молибдена Mo_2C очень близок к металлическому молибдену [69]. Напротив, коррозионная стойкость карбида хрома в области потенциалов активно-пассивного перехода оказалась значительно выше стойкости хрома [70]. Полученные данные позволили рекомендовать карбиды хрома в качестве материалов, стойких в агрессивных неокислительных средах.

Выполненные с применением РМ исследования коррозионного поведения окисных рутениево-титановых анодов (ОРТА) в условиях хлорного электролиза позволили выявить пути снижения расхода рутения в этом важном промышленном процессе [71, 72]. Стационарные скорости коррозии анодов, крайне низкие в рассматриваемых условиях ($\sim 1 \cdot 10^{-8}$ г/см²·ч [72]) оценивались по накоплению радиоактивного рутения не только в растворе, но и в газовой фазе, где обнаруживается летучий продукт коррозии — RuO_4 ; учитывались также потери за счет

частичного осыпания окисного покрытия ОРТА. Исследование электродов, меченных одновременно по титану и рутению (метки — ^{44}Ti и ^{103}Ru), привело к заключению о возможности избирательного растворения из покрытия рутениевой компоненты [15]. РМ использовался также при изучении кинетики растворения некоторых других коррозионностойких металлоокисных анодов, в частности, содержащих в покрытии закись-окись кобальта [73].

3.2. Измерение скорости растворения при наличии обратного процесса.

Стадийный механизм растворения металлов. «Каталитический» механизм коррозии. Токи обмена

В отличие от всех других существующих методов РМ позволяет непосредственно измерить истинную скорость растворения металла в растворе собственных ионов при потенциалах вблизи равновесного и даже в условиях преимущественного протекания обратного процесса. Это делает метод чрезвычайно удобным для проверки применимости уравнений электрохимической кинетики при наличии обратного и других побочных процессов и для экспериментального обоснования стадийного механизма растворения многовалентных металлов. На примере амальгам цинка [74, 75], индия [76, 77] и ряда других металлов было показано, что в отсутствие осложнений, связанных с изменением механизма растворения, смещение потенциала электрода из области анодной в область катодной поляризации не приводит к изменению тафелевского наклона парциальной кривой растворения (рис. 4)*. Токи обмена, реализующиеся на амальгамах, а также твердом металле [79] при различных концентрациях ионов металла в электролите, укладываются на ту же кривую зависимости истинной скорости растворения от потенциала, что позволяет для ее измерения использовать оба способа, выбирая наиболее удобный для данного конкретного случая.

При стадийном растворении отщепление электронов от атомов металла с образованием ионов устойчивой валентности происходит не в одном, а в нескольких последовательных электрохимических элементарных актах. Как следует из теории [3], однозначные доказательства стадийности процесса, конкретный вид механизма и кинетические параметры отдельных стадий

* Для описания кинетики растворения металла в растворах с низким содержанием собственных ионов в условиях преобладания побочных катодных процессов простая экстраполяция по уравнению Тафеля из области анодных поляризаций может оказаться неприменимой. Как показали исследования, выполненные с меченой амальгамой цинка [78], в этом случае необходимо использовать полное уравнение стационарной поляризационной кривой: $i = i_0 [(1 - i/i_a^a) \exp(\beta \Delta \varphi F/RT) - (1 + i/i_c^k) \exp(-\alpha \Delta \varphi F/RT)]$, где i_a^a и i_c^k — плотности анодного и катодного диффузионных токов, β и α — кажущиеся коэффициенты переноса.

могут быть найдены при анализе неосложненных диффузией парциальных кривых ионизации и разряда металла, относящихся к одним и тем же интервалам потенциалов электрода. Кривые можно получить, сочетая поляризационные измерения с радиометрическим определением скорости одного из сопряженных (обычно анодного) процессов.

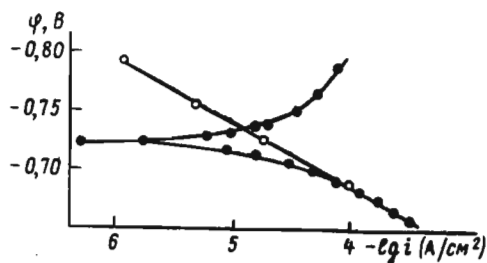


Рис. 4. Поляризационные кривые (●) и истинная анодная кривая (○) для амальгамы цинка (0,6 ат.%) в 0,1н. $ZnSO_4 + 0,01$ н. $H_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-5}$ М $[(C_4H_9)_4N]SO_4$ [74]

Наиболее подходящим объектом подобных исследований являются амальгамы, выгодно отличающиеся по ряду свойств от соответствующих твердых металлов. Для условий совместного протекания прямого и обратного процессов важное значение имеет высокая скорость диффузии частиц в амальгамах, обеспечивающая, с учетом возможности перемешивания амальгам, постоянство изотопного состава изучаемого металла в поверхностных слоях меченого электрода при длительном контакте его с немеченым раствором. Кроме того, поверхность амальгам однородна, легко очищается и трудно пассивируется, истинная величина поверхности совпадает с геометрической и не изменяется в процессе растворения. Благодаря высокому перенапряжению водорода на амальгамах и возможности варьировать в них (как и в растворе) содержание металла, значительно расширяется интервал потенциалов, в котором можно изучать растворение металла в равновесных условиях (измерение токов обмена). В то же время многие закономерности стадийного растворения, установленные при изучении меченых амальгам, выполняются и для соответствующих твердых металлов: меди [80], индия [81] и других.

При сравнимых скоростях электрохимических стадий вследствие неодинаковой зависимости их от потенциала кинетика суммарного процесса растворения металлов из амальгам в различных областях потенциала может определяться разными стадиями. Смена лимитирующей стадии проявляется в изменении

тафелевского наклона парциальных кривых растворения. Для надежного выявления на стационарных кривых линейных участков с различными наклонами измерения необходимо проводить в достаточно широком интервале потенциалов, что трудно осуществить без применения РМ. Так, анодные поляризационные

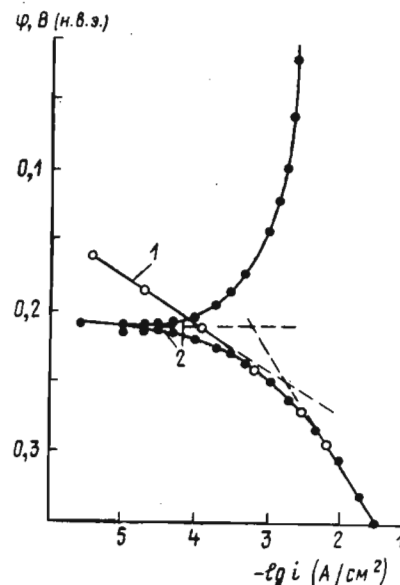
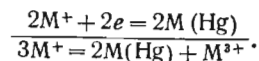
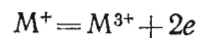


Рис. 5. Поляризационные кривые (2) и истинная анодная кривая (1) для амальгамы висмута (0,11 М) в $2,8 \cdot 10^{-3}$ М $Bi(ClO_4)_3 + 2M HClO_4$ [82]

чувствительность его и высокая степень автоматизации измерений позволяют определять крайне малые количества вещества, переходящие из одной фазы в другую за короткие промежутки времени. Приведем несколько примеров использования метода в подобных случаях.

Одной из реакций, в которые могут вступать низковалентные частицы, возникающие при стадийном растворении металла, является реакция гетерогенного диспропорционирования. Для таких металлов, как индий и висмут, реакция катализируется ртутью и протекает по схеме [82, 83]:

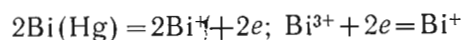


Переход электрохимически активного металла в ртуть в отсутствие внешнего тока и посторонних деполаризаторов однознач-

кривые, измеренные для амальгам висмута в не слишком разбавленных растворах перхлората висмута, содержат лишь один тафелевский участок, тогда как радиометрическим методом с использованием высокоэнергетического β -изотопа ^{210}Bi удается обнаружить на истинных анодных кривых вблизи равновесного потенциала изломы и дополнительные линейные участки [26, 27, 82, 83], однозначно свидетельствующие о протекании процесса по стадийному механизму (рис. 5).

Для выяснения природы и кинетических особенностей отдельных стадий сложного процесса растворения — осаждения металла часто необходимо исследовать процесс не только в стационарных, но также в нестационарных условиях. РМ, как правило, обеспечивает такую возможность, поскольку

но указывает на наличие в электролите низковалентных частиц и, при использовании радиоизотопов, может служить весьма чувствительным методом их обнаружения [47]. При высокой относительной концентрации промежуточных ионов, меченных радиоизотопами, о протекании реакции гетерогенного диспропорционирования можно судить также по уменьшению во времени уровня радиоактивности раствора. Такой способ был применен, в частности, для обнаружения ионов Bi^+ , накапливающихся в электролите при анодном растворении амальгамы висмута в концентрированной хлорной кислоте [84] (рис. 6). После прекращения поляризации (точка А на рис. 6) значительная часть растворившегося металла переходила обратно в амальгаму. Аналогичный прием был использован для проверки возможности диспропорционирования ионов одновалентной меди (метка — γ -изотоп ^{64}Cu) [85]. Реакция диспропорционирования может протекать в обратном направлении по электрохимическому механизму, как это было показано на примере тех же металлов — висмута [84] и меди [86]. Учитывалось по обстоятельству, что образование промежуточных ионов по сопряженным реакциям:



и

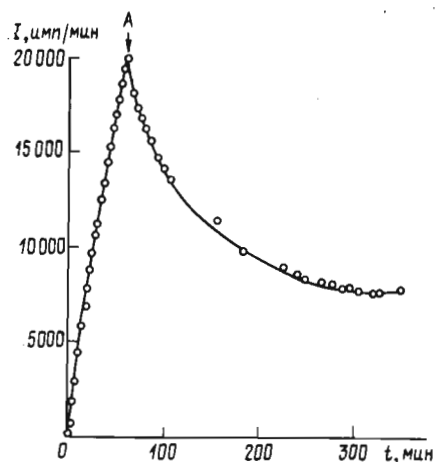
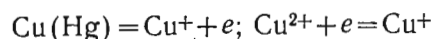


Рис. 6. Изменение во времени радиоактивности раствора при анодной поляризации ($3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) меченой амальгамы висмута (0,3 М) в 12,5 М HClO_4 и после отключения поляризации (точка А) [84]

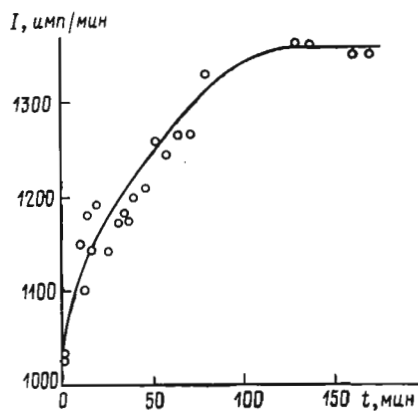


Рис. 7. Изменение во времени радиоактивности раствора 12,5 М $\text{HClO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} \text{ M Bi}(\text{ClO}_4)_3$ после приведения его в соприкосновение с амальгамой висмута (0,3 М). Удельная активность висмута в обеих фазах одинакова [84]

должно приводить к увеличению концентрации металла в растворе, контактирующем с амальгамой. Соответственно, при одинаковой удельной активности металла в обеих фазах должна повышаться радиоактивность раствора, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 7).

При стадийном растворении полезную информацию дает зависимость от времени эффективной валентности металла n_i , определяемой в условиях анодного растворения путем сопоставления данных аналитических и электрохимических измерений. В начальный период растворения у поверхности металла возникает большой градиент концентраций по промежуточным низковалентным частицам, вследствие чего значительная их часть диффундирует в объем электролита, не подвергаясь дальнейшему окислению на электроде. Поэтому на начальных стадиях $n_i < n$, что является одним из критериев стадийности; здесь n — устойчивая валентность металла в электролите. По мере накопления промежуточных частиц в растворе и, соответственно, уменьшения градиента их концентраций, величина n_i возрастает, стремясь к предельному стационарному значению n' , совпадающему обычно с n . Даже в системах с относительно высокой концентрацией промежуточных частиц стационарные условия достигаются достаточно быстро, что оправдывает применение РМ. С его помощью удалось показать [85], что в соответствии с теорией характер зависимости n_i от времени в переходный период определяется диффузионными условиями в электролите (рис. 8,а). В том случае, когда значительная доля образующихся в электрохимических стадиях промежуточных частиц окисляется до ионов устойчивой валентности не на электроде, а в химических реакциях с компонентами электролита, $n' < n$. С помощью РМ было показано [85], что такой случай реализуется при анодном растворении индия из концентрированных амальгам в достаточно кислых перхлоратных растворах (рис. 8,б). При этом в качестве окислителя одновалентных частиц In^+ выступают ионы водорода.

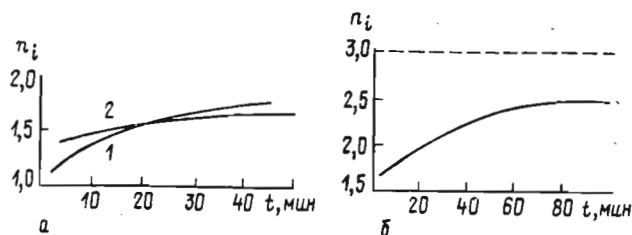


Рис. 8. Изменение во времени эффективной валентности при анодном растворении амальгам [85]:
а — амальгама меди ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) в 5 М HClO_4 ; $i_a = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, скорость перемешивания, об/мин: 1—500, 2—50; б — амальгама индия (3 М) в 1 М HClO_4 , $i_a = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$

В условиях коррозии закономерности процесса для стадийно-растворяющихся металлов могут существенно отличаться от тех, которые характерны для обычного электрохимического механизма. Участие неустойчивых промежуточных частиц в реакции с компонентами электролита приводит к расхождению между истинной скоростью коррозии $i_{кор}$, определяемой с помощью РМ или другого подходящего аналитического метода, и значением $i_{кор}'$, оцениваемым путем экстраполяции к стационарному потенциалу поляризационных кривых растворения металла и восстановления деполаризатора. При этом, в случае одновалентных промежуточных частиц, например In^+ , обычно выполняется соотношение $1 \leq i_{кор}/i_{кор}' \leq n$ [87, 88]. Однако различие между истинным и экстраполированным значениями скорости коррозии может оказаться намного большим (вплоть до порядков величины), если реализуется «каталитический» механизм [89—91], при котором основной сопряженной с растворением реакцией является восстановление ионов металла устойчивой валентности (процесс, обратный диспропорционированию), а возникающие промежуточные ионы окисляются в приэлектродном слое окислительной компонентой раствора. Такой механизм был установлен с помощью РМ для растворения твердой меди и ее амальгам в кислых средах, содержащих в качестве окислительной компоненты O_2 или ионы Ce^{4+} [89, 90] (рис. 9).

В отличие от амальгам, для твердого металла, например индия [79], прямое определение истинного тока обмена путем измерения скорости нарастания активности электролита, содержащего собственные ионы металла и контактирующего с меченым электродом, возможно лишь на начальных стадиях, когда степень обогащения поверхности разрядившимся немеченым металлом мала и существенно не изменяет удельную активность поверхностных слоев электрода*. На более поздних стадиях изотопный обмен начинает лимитироваться диффузией радиоактивных частиц из объема металла через обменившийся слой к границе раздела электрод — электролит; соответственно, экспериментальная кривая накопления радиоактивности в электролите отклоняется от линейности (рис. 10) и приобретает параболическую форму, характерную для процессов, лимитирующихся диффузией**. Чем выше измеряемый ток обмена и чем ниже коэффициент самодиффузии металла в твердой фазе, тем за более

* Это ограничение необходимо учитывать и в тех случаях, когда данные по токам обмена используют для определения других характеристик электрода. Примером служит радионуклидная методика оценки пористости покрытия на твердом металле, основанная на измерении скорости изотопного обмена между металлом и соответствующими ионами в растворе и сопоставлении ее со скоростью обмена в отсутствие покрытия [92].

** Кинетика обмена на этих стадиях позволяет рассчитать коэффициент самодиффузии металла в твердой фазе. Эффективную толщину обменившегося слоя можно оценить по времени, необходимому для его анодного растворения в гальваностатических условиях (рис. 10).

короткое время необходимо регистрировать изменение радиоактивности раствора, чтобы избежать ошибок в определении тока обмена. Для сравнительно легкоплавких металлов, таких как

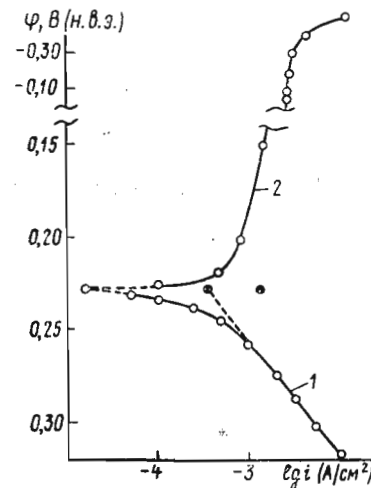


Рис. 9. Поляризационные кривые: 1 — растворения электрода и 2 — восстановления O_2 для меди в 5 M $HClO_4$, а также истинное (●) и экстраполированное (⊗) значения скорости коррозии [90]

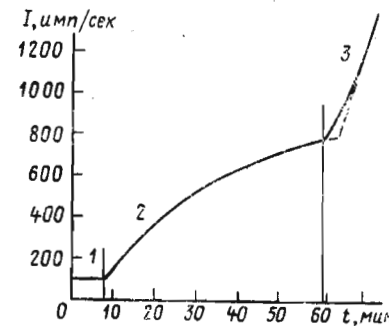


Рис. 10. Изменение во времени радиоактивности раствора (0,01 M $HClO_4$ + 0,16 M $NaCl$), контактирующего с меченым индием; 1 — при саморастворении электрода, 2 — при обмене после добавления $1 \cdot 10^{-2}$ M $In(ClO_4)_3$, 3 — при анодной поляризации ($i_a = 1 \cdot 10^{-2}$ A/cm²) [79]

индий, существующие экспериментальные установки с непрерывной регистрацией уровня радиоактивности раствора позволяют измерять истинные токи обмена $\approx 10^{-2}$ A/cm².

3.3. Выявление закономерностей аномального растворения металлов

При растворении некоторых металлов в активном состоянии обычные закономерности электрохимической кинетики могут не выполняться. Аномальные явления наблюдаются, в частности, при растворении железа, хрома, сплавов Fe—Cr в кислых средах при потенциалах, отвечающих преимущественно области катодного выделения водорода [20, 93—96]. Как было установлено, прежде всего, в опытах с применением РМ, в этих условиях скорость растворения металлов перестает зависеть от потенциала. Полученные данные были объяснены на основе предположения о возможности растворения металлов не только по электрохимическому, но и по химическому механизмам. Варьируя режим поляризации электродов, удалось исследовать зако-

номерности растворения в условиях, отвечающих протеканию коррозионного процесса преимущественно по тому или иному механизму. При этом было показано, что скорость химического растворения, в противоположность электрохимическому, возрастает с повышением кислотности электролита [97] (что наряду с другими наблюдениями свидетельствует о непосредственном участии в реакции ионов водорода) и может регулироваться путем введения в раствор некоторых окислительных добавок [97, 98].

3.4. Исследование процессов пассивации и растворения металлов в пассивном состоянии

Для выяснения ряда принципиальных вопросов, касающихся механизма растворения металлов в пассивном состоянии, важно иметь возможность исследовать закономерности растворения в переходных режимах, т. е. в короткие промежутки времени. Такая возможность реализуется при использовании РМ.

В литературе длительное время дискутировался вопрос о том, протекает ли процесс растворения пассивного металла через лимитирующую стадию химического взаимодействия защитной окисной пленки с компонентами электролита или переход в раствор катиона решетки осуществляется по электрохимическому механизму. Радиометрические измерения, выполненные с использованием меченых образцов железа (метка ^{59}Fe) [99, 100], титана (метка ^{48}V) [101] и некоторых других металлов, показали, что скачкообразное изменение потенциала от одного значения к другому в пределах пассивной области сопровождается резким, хотя и кратковременным, изменением скорости растворения электрода (соответственно, изменением наклона кривой радиоактивность раствора—время, см. рис. 11). Поскольку константа скорости поверхностной химической реакции не должна зависеть от потенциала, этот результат однозначно свидетельствует в пользу электрохимического механизма растворения. Детальное исследование кинетики растворения и поверхностного окисления пассивного титана в переходных режимах [101] позволило сделать важный вывод о наличии связи между скоростью коррозионного процесса, определяющей, в значительной мере, степень дефектности пассивирующей пленки, и ее удельной ионной проницаемостью.

Одним из преимуществ РМ перед другими аналитическими методами является отсутствие ограничений по составу раствора. Известно, например, что применение колориметрического метода при анализе растворов, содержащих окислительную компоненту и имеющих собственную окраску, затруднено. С помощью РМ было исследовано влияние ряда окислителей на пассивационные характеристики железа и хрома в кислых средах [102—104]. Было установлено, что в присутствии некоторых кислородсодер-

жащих окислителей (перекись водорода, хромат, молибдат) потенциал пассивации металлов смещается в отрицательную сторону. Это позволило сделать вывод, что влияние окислителей на коррозионный процесс может быть многофункциональным: оказывая деполяризующее действие [105], окислители могут одновременно выступать в роли донора пассивирующего кислорода.

Особенно четко преимущества РМ проявились при исследо-

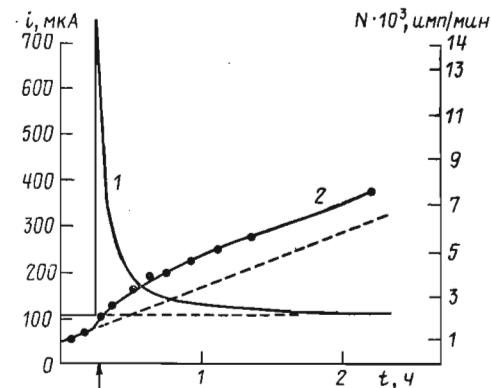


Рис. 11. Изменение во времени величины тока (1) и количества растворенного металла в электролите (2) после сдвига потенциала пассивного железа от 1,0 В до 1,2 В. Момент сдвига показан стрелкой [99]

вании поведения хрома в кислых хроматно-сульфатных средах [104]. Поскольку в данном случае коррозионная среда содержала ионы металла, подвергающегося растворению, применение других аналитических методов для определения продуктов коррозии практически исключалось. С использованием образцов, меченных γ -изотопом ^{51}Cr , удалось показать [104], что тормозящее действие бихромата на процесс растворения хрома [97] связано именно с облегчением пассивации электрода.

3.5. Измерение парциальных скоростей растворения компонентов сплавов. Селективное растворение сплавов

Многие особенности коррозионно-электрохимического поведения сплавов обусловлены эффектами селективного растворения, приводящими к обогащению поверхностных слоев электрода наиболее стойкими в данных условиях компонентами [2, 6, 106, 107]. Поэтому важной задачей является изучение кинетики и механизма перехода в электролит отдельных компонентов сплава, определение степени неравномерности растворения компо-

ментов на различных стадиях процесса и, соответственно, выяснение закономерностей формирования поверхностных слоев с измененными, по сравнению с исходной решеткой, характеристиками. Широкие возможности при проведении подобных исследований предоставляет РМ, с помощью которого в последние годы были получены многие результаты, существенные для теории растворения сплавов [107].

Обычно степень неравномерности растворения характеризуют параметром Z_i (коэффициент селективности, коэффициент разделения), показывающим, во сколько раз отношение концентраций i -го легирующего компонента и основного металла в продуктах растворения отличается от соответствующего отношения в исходном сплаве. РМ очень удобен для оценки этого параметра и изучения закономерностей изменения его во времени, поскольку он не требует определения абсолютных значений концентраций: оценка осуществляется путем сравнения отношений интенсивности γ -линий соответствующих радиоизотопов в сплаве и продуктах растворения. Это позволяет легко обнаруживать и исследовать эффекты селективного растворения даже в том случае, когда относительное содержание компонентов в сплаве неизвестно.

3.5.1. Бинарные сплавы

Применение РМ позволило экспериментально обосновать возможность и исследовать закономерности избирательного растворения компонентов бинарных сплавов в активном состоянии по механизму нестационарной объемной диффузии в твердой фазе. Признаком такого механизма является наличие пропорциональности между парциальной скоростью растворения менее стойкого (обычно электроотрицательного) компонента v и $1/\sqrt{t}$, где t — время [108—110]. Формирование в процессе растворения дефектной кристаллической решетки и образование кристаллических фаз, а также снижение во времени скорости распространения фронта диффузии отрицательного компонента в твердой фазе до уровня, соизмеримого с общей скоростью растворения сплава, может приводить к искажению указанной зависимости [108—111]. Поэтому выполнения ее следовало ожидать, в первую очередь, для твердых растворов с низким содержанием менее благородного компонента (решетка которых не должна заметно изменяться в процессе его избирательного растворения) и, в случае не слишком малых общих скоростей травления сплава, лишь для начального периода растворения. Таким образом, задача требовала применения метода, обладающего малой инерционностью и позволяющего с высокой чувствительностью и селективностью непрерывно измерять низкие быстро меняющиеся во времени парциальные скорости растворения легирующего компонента сплава.

Проверку осуществляли на примере растворения меченных γ -изотопом ^{65}Zn сплавов In—Zn [111, 112] и Sn—Zn [113], содержащих $\sim 0,1$ ат. % цинка. Общую скорость травления сплавов регулировали током, парциальную скорость ионизации цинка определяли по скорости накопления радиоактивности в электролите. В соответствии с теорией, указанная зависимость $v = k/\sqrt{t^*}$, характерная для процессов с диффузионным контролем, полностью описывала кинетику обесцинкования сплавов в условиях, когда растворение основного металла не наблюдалось (катодная поляризация) или протекало с низкой относительной скоростью (рис. 12). При наложении анодного тока, потребляемого в данном случае на ионизацию обоих компонентов (с учетом их соотношения в сплаве — практически на ионизацию основного металла), длительность периода селективного растворения сокращалась; коэффициент селективности снижался во времени (тем быстрее, чем выше плотность тока) и растворение приобретало равномерный характер ($Z=1$). Варьирование условий поляризации позволило получить непосредственные доказательства существования обедненной по цинку поверхностной зоны, частичное растворение которой в переходный период после увеличения тока проявлялось в снижении величины Z до уровня $Z < 1$. Из полученных данных были вычислены коэффициенты диффузии цинка в твердой фазе и стационарные значения эффективной толщины обедненной зоны, отвечающие различным скоростям травления сплава.

Электроположительные компоненты в условиях активного растворения сплава обладают, как правило, повышенной стойкостью и способны накапливаться в поверхностном слое и шламе [42, 114, 115]. Применение РМ позволило исследовать кинетику растворения таких компонентов при крайне низком их содержании в твердой фазе, например, порядка $1 \cdot 10^{-3}$ ат. % для меди и олова в сплавах с индием [114].

Рассмотренные выше исследования были проведены с использованием сплавов, меченных по легирующему компоненту; скорость растворения основного металла оценивали по величине анодного тока, протекающего через систему. Наличие в сплаве радиоизотопов обоих компонентов дает возможность исследовать закономерности растворения и в тех случаях, когда суммарная скорость процесса и ее временная зависимость неизвестны. Так, использование образцов, меченных одновременно по меди (^{64}Cu) и по цинку (^{65}Zn), позволило выяснить закономерности селективного растворения латуней не только в условиях анодной поляризации при 100%-ном выходе по току на изучаемый процесс [116], но и в условиях коррозии [117—119]. С применением

* Экспериментально наблюдают эквивалентную ей зависимость $I_t = K_1\sqrt{t} + K_2$, где I_t — радиоактивность раствора в момент времени t , K_1 и K_2 — константы.

метода непрерывной одновременной регистрации в электролите двух γ -изотопов было установлено [116—118], что обесцинкование α -латуней (<30 ат. % Zn) в хлоридных средах может протекать по двум механизмам: характерному для начальных стадий растворения механизму нестационарной объемной диффузии цинка и проявляющемуся на значительно более поздних стадиях механизму обратного осаждения растворившейся меди на поверхности корродирующего образца. Эти первичные и вторичные эффекты селективности удалось четко выявить для сложных условий коррозии с кислородной деполаризацией, когда общая скорость растворения латуней возрастала во времени вследствие повышения концентрации в растворе ионов меди, оказывающих каталитическое действие на процесс.

При коррозии в медноаммиачных средах α -латуни подвергаются межкристаллитному растрескиванию, чему способствует, согласно предположению, избирательное растворение цинка. Поскольку медь содержится в обеих контактирующих фазах, а эффекты селективности можно было ожидать лишь для начальных стадий растворения, для доказательства возможности обесцинкования латуни был использован РМ. Сопоставление начальных участков парциальных кривых растворения компонентов сплава подтвердило реальность ожидаемого эффекта преимущественной ионизации цинка [119].

Выводы относительно возможности растворения сплавов по механизму нестационарной объемной диффузии, сделанные на основе изучения кинетики перехода в электролит отдельных элементов, входящих в их состав, были подтверждены прямым радиометрическим определением степени обогащения положительным компонентом поверхностных слоев растворяющихся сплавов [114, 115]. Методика заключалась в последовательном равномерном травлении тонких слоев с поверхности радиоактивных образцов, выдержанных предварительно в условиях селективного растворения, и определении соотношения активностей меченых компонентов в продуктах травления. Было обнаружено, что толщина обогащенной поверхностной зоны может достигать, по крайней мере, сотен атомных слоев, что свидетельствует о диффузии благородного компонента, накапливающегося на границе твердая фаза — электролит, в объем сплава.

Избирательный переход компонентов сплава в продукты коррозии возможен не только при контакте с электролитом. Аналогичные эффекты, обусловленные селективным окислением компонентов, могут наблюдаться и в условиях атмосферной коррозии сплава. РМ позволяет выявить и исследовать такие эффекты, поскольку наличие на поверхности сплава (после экспозиции его на воздухе) обогащенного легко окисляемым компонентом окисного слоя, а также примыкающей к слою приповерхностной зоны, обедненной по этому компоненту, обнаруживается при последующем коррозионно-электрохимическом испытании

по завышению начальных парциальных токов растворения компонентов и по изменению хода кривой зависимости коэффициента селективности от времени [6, 120].

Механизм объемной диффузии был установлен для бинарных твердых растворов, компоненты которых в индивидуальном состоянии резко различаются по скорости ионизации в рассматриваемых условиях. Для некоторых других сплавов, в состав которых входят металлы с близкими коррозионно-электрохимическими характеристиками, указанный механизм экспериментально наблюдать не удается. В частности, это относится к железохромистым сплавам [35, 107, 121]. Хотя использовавшаяся при их изучении радиометрическая методика позволяла одновременно и непрерывно следить за переходом в раствор обоих компонентов сплава уже на ранних стадиях после контакта электрода с электролитом (>10 с), эффекты избирательного растворения обнаружены не были [35]. При исследовании этих сплавов было установлено [107, 121], что кинетические характеристики растворения обоих компонентов определяются одним из них, причем каким именно, зависит от их соотношения в сплаве. Так, для сплавов с низким содержанием хрома (<12%) наблюдается характерное для железа возрастание скорости растворения обоих компонентов с ростом pH электролита, тогда как для сплавов с содержанием хрома $\geq 13\%$, как и для чистого хрома, скорости процесса от pH не зависят (рис. 13). Взаимное влияние компонентов проявляется и в том, что скорость их растворения из-

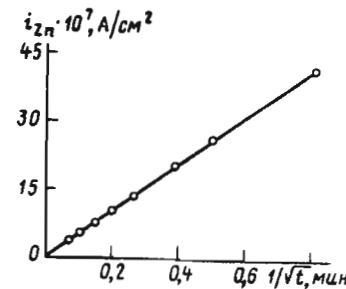


Рис. 12. Парциальная скорость растворения цинка из сплава Sn—Zn (0,1 ат. %) в функции обратного корня из времени. Раствор 3 M $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,01 \text{ M HCl}$ [113]

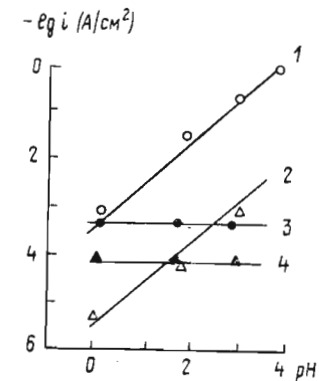


Рис. 13. Влияние pH раствора $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ на скорость электрохимического растворения железа (1, 3) и хрома (2, 4) из сплава Fe—Cr с 0,85% Cr (1, 2) и 13% Cr (3, 4) при 50°C и потенциалах $-0,34 \text{ В}$ (1, 2) и $-0,4 \text{ В}$ (3, 4) [121]

сплава существенно отличается от скорости растворения соответствующих индивидуальных металлов.

Сильное взаимное влияние компонентов при растворении обнаруживается и для никельмолибденовых сплавов, исследование которых проводили с использованием образцов, меченных γ -изотопами ^{65}Ni и ^{99}Mo [122].

Как было показано с помощью РМ, для высокохромистых сплавов FeCr18 и FeCr28 эффекты селективного растворения наблюдаются при их растворении в пассивном состоянии [49, 123]. В раствор преимущественно переходит железо ($Z_{\text{Cr}} < 1$), причем процесс растворения сплавов не проявляет тенденции к выходу на равномерный режим (рис. 14). Несмотря на низкие общие

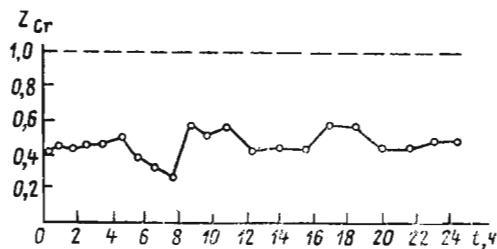


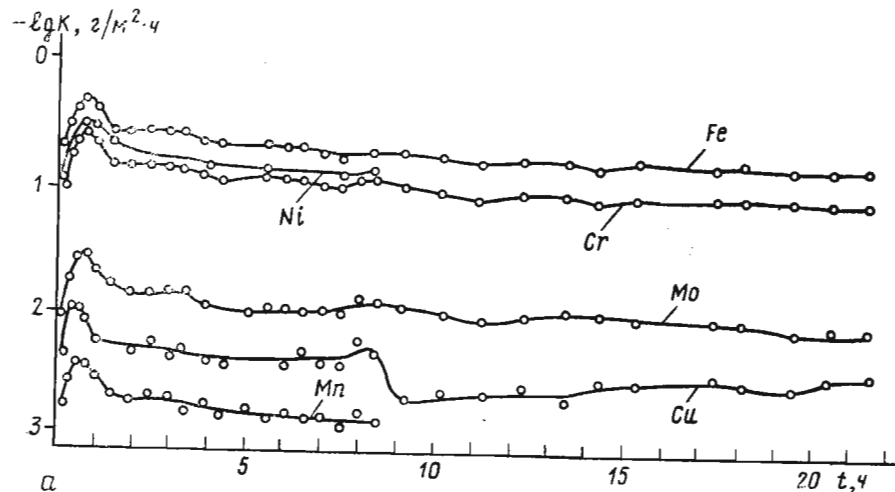
Рис. 14. Изменение во времени коэффициента Z_{Cr} при растворении сплава Fe—Cr (28%) в 1н. H_2SO_4 , 40°C при потенциале 0,95 В [123]

скорости растворения сплавов ($\sim 10^{-7}$ А/см²), чувствительность и точность радиометрических измерений позволили зафиксировать колебания парциальных скоростей растворения компонентов и величины Z_{Cr} во времени. Отмеченные закономерности были объяснены самопроизвольным локальным активированием отдельных микроучастков поверхности сплава с последующей их репассивацией по механизму селективного растворения. Расчеты, основанные на данных радиометрического анализа продуктов, привели к заключению, что растворение указанных сплавов в пассивном состоянии сопровождается обогащением хромом не только пассивирующей пленки, но и прилегающих к ней участков твердого раствора.

3.5.2. Многокомпонентные стали и сплавы

Близкие результаты были получены при радиометрическом изучении закономерностей селективного растворения сталей X20H20, X20H20C5, X18M2, сплава H70M28 и некоторых других [49, 123, 124]. Анализ накопленного материала по коррозионно-электрохимическому поведению нержавеющей сталей и сплавов, а также соответствующих индивидуальных металлов позво-

лил сделать общий вывод о наличии связи между селективным растворением твердого раствора и индивидуальными характеристиками входящих в него компонентов. Как правило, специфика растворяющегося компонента проявляется даже при относительно малом содержании его в сплаве. Это можно проиллюстрировать на примере стали ЭИ-943 (X23H28M3Д3Т), для которой с помощью РМ были получены данные по кинетике растворения одновременно шести компонентов [23] (рис. 15, а). При коррозии в серной кислоте сталь растворяется в активном состоянии, принимая потенциал, соответствующий области термодинамиче-



а

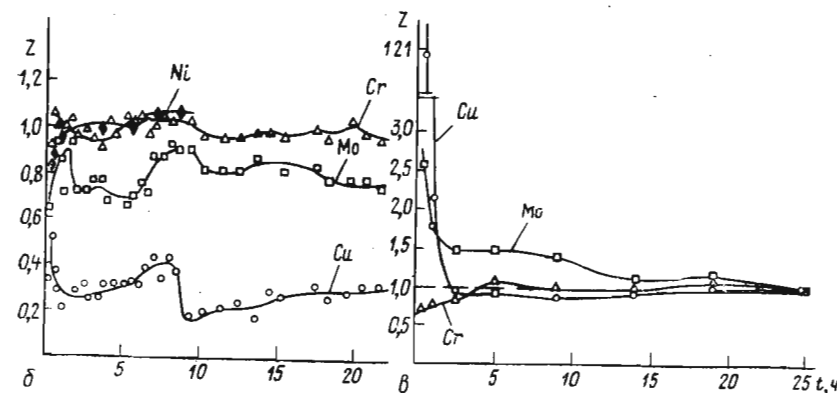


Рис. 15. Изменение во времени парциальных скоростей растворения и коэффициентов Z для компонентов стали ЭИ в 30%-ной H_2SO_4 , 40°C ; а, б — потенциал 0,03 В (условия коррозии); в — потенциал 0,6 В [23]

ской устойчивости для меди и области пассивного состояния для молибдена (ср. рис. 2). В этих условиях Z_{Cu} и Z_{Mo} меньше единицы (рис. 15, б). Избыточные количества меди и молибдена, накапливающиеся на поверхности стали в процессе коррозии, легко обнаруживаются по высоким начальным величинам Z_{Cu} и Z_{Mo} после смещения потенциала в положительную сторону к значениям, соответствующим области интенсивного растворения указанных металлов в индивидуальном состоянии (рис. 15, в).

Благоприятное влияние легирующей добавки молибдена на коррозионные характеристики нержавеющей стали в неокислительных и слабоокислительных средах, даже с учетом возможности накопления его в процессе коррозии в поверхностных слоях твердого раствора, нельзя рассматривать как следствие простого экранирования им большей части поверхности растворяющегося образца. Об этом свидетельствуют результаты сравнительного исследования кинетики растворения хромистых и хроммолибденовых сталей (0÷3% Mo) [124], в котором количества молибдена, накапливающегося на поверхности сплава, оценивались по данным радиометрического анализа продуктов растворения ($Z_{Mo} \approx 0,1-0,2$; $Z_{Cr} = 1$). Наличие молибдена в стали, в начальный момент практически не сказывавшееся на скорости ее активного растворения, в дальнейшем проявлялось в постепенном торможении коррозионного процесса, причем максимальный эффект (10-кратное снижение скорости) достигался

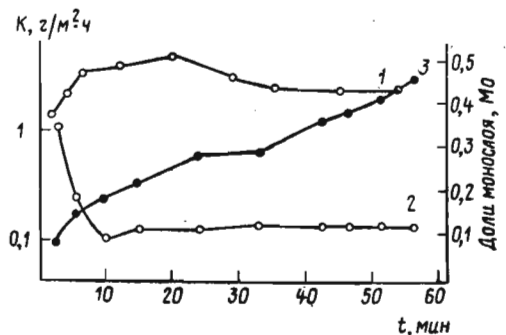


Рис. 16. Изменение во времени скорости растворения сплавов FeCr18 (1) и FeCr18Mo2 (2), а также количества избыточного молибдена на поверхности сплава FeCr18Mo2 (3). Раствор 1 н. H_2SO_4 , потенциал $-0,35$ В [124]

уже при небольшом заполнении поверхности избыточным молибденом, не превышавших в условиях эксперимента 0,2 моноэлемента (рис. 16).

Обнаруженный в работе [124] высокий тормозящий эффект молибдена при относительно небольших степенях заполнения им

поверхности, позволил сделать заключение о неравномерности растворения поверхности сплава. В соответствии с развитыми представлениями, максимальный тормозящий эффект вызывает блокировка атомами легирующего компонента наиболее активных в отношении реакции растворения микроучастков поверхности, которыми, в первую очередь, могут оказаться выступы атомных ступеней, выходы дислокаций, вакансии и другие дефекты кристаллической решетки. Эти представления получили дальнейшее развитие при исследовании закономерностей растворения никельмолибденовых сплавов [122]. Был предложен и обоснован механизм взаимного влияния компонентов сплава при растворении, указано на аналогию между действием ингибиторов коррозии (в данном случае пропаргилового спирта), блокирующих при адсорбции активные центры поверхности [124, 125], и действием легирующего компонента сплава.

Большие возможности открывает применение РМ при исследовании механизма межкристаллитной коррозии (МКК) сталей и сплавов, обусловленной избирательным растворением фаз, выделяющихся на границе зерен, и пограничных областей твердого раствора, отличающихся по химическому составу от центральной части зерна. В этом случае сравнительное изучение кинетики растворения отдельных компонентов стали для образцов, склонных к МКК (закаленное состояние), а также кинетики растворения компонентов соответствующих индивидуальных фаз позволяет выявить природу избирательного растворения зон при МКК в данных условиях. Так, для стали 00X16H15M3 было показано [126], что сенсбилизация образцов, способствующая резкому возрастанию скорости их растворения в серной кислоте при потенциалах в области активно-пассивного перехода, приводит одновременно к заметному снижению относительного содержания хрома и молибдена в продуктах растворения. Отсюда следует, что в этом режиме, имитирующем условия коррозии в слабоокислительных средах, избирательному растворению подвергаются пограничные зоны твердого раствора, обедненные коррозионноустойчивыми компонентами. Напротив, при потенциалах в области перепассивации, имитирующих условия коррозии в сильноокислительных средах, преимущественному травлению подвергаются обогащенные хромом и молибденом пограничные карбидные фазы; об этом свидетельствуют характерные для сенсбилизированных образцов повышенные значения Z_{Cr} и Z_{Mo} . Прямые подтверждения справедливости вывода об избирательном травлении карбидных фаз при коррозии нержавеющей стали в сильноокислительных средах были получены в процессе сравнительного радиометрического изучения кинетики растворения компонентов стали 05X16H15M3 и смешанных карбидов $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$ в горячей концентрированной HNO_3 [127].

Следует иметь в виду, что необходимость в элементном анализе продуктов растворения возникает не только при исследова-

нии коррозионного поведения сплавов, но также при изучении растворения многослойных электродов на основе индивидуальных металлов (бизлектроды, металлы с защитным электролитическим покрытием и т. п.). Примером использования РМ в этом случае может служить определение низких парциальных скоростей растворения железа и хрома из хромированной жести [128].

3.6. Метод чужеродной метки. Теоретические предпосылки

Система исследуемый металл — чужеродная метка, по существу, представляет собой бинарный сплав (в котором метка играет роль легирующего компонента), и ее коррозионное поведение должно описываться электрохимической теорией растворения сплавов со структурой твердого раствора. Такой подход позволяет использовать достижения теории для оценки применимости метода чужеродной метки при определении скорости растворения того или иного металла, прогнозирования ее поведения в условиях испытаний и, в отдельных случаях, выработки качественных критериев, облегчающих выбор элемента метки. При этом необходимо помнить, что окончательный вывод о возможности применения метода в каждом конкретном случае может быть сделан только на основании предварительной экспериментальной проверки.

Как уже отмечалось, в общем случае компоненты сплава, хотя и сохраняют, в некоторой степени, свои индивидуальные свойства, оказывают при растворении влияние друг на друга. При достаточно малом содержании легирующего компонента растворение его в стационарных условиях протекает в соответствии с кинетикой, характерной для основного металла [121]. Чем ниже концентрация легирующего компонента, тем меньше, при прочих равных условиях, должно быть различие между скоростями растворения сплава и основного металла в индивидуальном состоянии. Применительно к рассматриваемому случаю этим различием можно пренебречь, поскольку концентрация радиоизотопов в образцах, используемых при проведении измерений, обычно крайне мала*.

При селективном растворении сплавов в активном состоянии по механизму нестационарной объемной диффузии более благоприятный, по сравнению с основным металлом, легирующий компонент, особенно если он обладает высоким перенапряжением анодного растворения, может накапливаться в поверхностных слоях и в шламе [114]; в этом случае растворение его не будет характеризовать растворение основного металла. Для электро-

* Метки вводятся в образец в концентрации, обеспечивающей необходимую удельную радиоактивность. При использовании радиоизотопов с периодом полураспада порядка нескольких суток концентрация метки может составлять величину, близкую к 10^{-6} — 10^{-5} ат. % [17, 28].

отрицательного легирующего компонента возможен обратный эффект избирательного растворения из сплава, однако, как правило, он проявляется лишь в начальный нестационарный период, после чего растворение приобретает равномерный характер [6, 111]. Следовательно, в качестве чужеродной метки целесообразно использовать радиоизотопы именно электроотрицательных элементов. Этот вывод носит не абсолютный, а скорее рекомендательный характер. Во-первых, он оправдан, по-видимому, только для условий активного растворения, тогда как для случая растворения в пассивном состоянии его нельзя считать обоснованным: в этом случае возможен, например, преимущественный переход в раствор формально электроположительного компонента сплава, если он характеризуется меньшим средством к кислороду и, соответственно, меньшей склонностью к пассивации [129]. Во-вторых, недостаточно правомерным может оказаться сопоставление термодинамических (как и кинетических) характеристик исследуемого металла и элемента метки. Действительно, возникающие в металле при облучении атомы метки статистически равномерно распределены в решетке и, с учетом их ничтожной концентрации, даже в условиях растворения неспособны объединяться в ансамбли, обладающие свойствами индивидуальной фазы. Поэтому даже в случае электроположительной метки нельзя исключить возможность ее равномерного растворения по механизму «выхода на поверхность», когда атомы метки из обнажающихся слоев решетки, находясь в окружении атомов основного металла, вместе с ним переходят в раствор. Если при этом электрохимические свойства элемента метки и условия эксперимента таковы, что обратное осаждение ее из раствора не происходит, метку можно использовать для определения растворяющегося металла.

Для случая избирательного растворения метки по механизму нестационарной объемной диффузии существенное значение имеет соотношение между измеряемой скоростью растворения v основного металла и коэффициентом диффузии D метки в приповерхностных слоях электрода. Согласно теории [110], для электроотрицательной метки и условий активного растворения металла с постоянной скоростью погрешность измерения не превышает 10% при $v\sqrt{t/D} \geq 2,5$, где t — время. В этом случае при низких значениях D , характерных, например, для тугоплавких металлов и не слишком легкого элемента метки, и (или) при достаточно высоких значениях v следует ожидать быстрого достижения режима равномерного растворения.

Дополнительные осложнения, связанные с объемной диффузией метки, могут возникать в том случае, когда элемент метки легко (по сравнению с основным металлом) окисляется атмосферным кислородом. В этом случае при длительном хранении меченого образца на воздухе возможно концентрирование метки в образующейся на его поверхности воздушноокисной пленке и

снижение ее концентрации в приповерхностных слоях металла [6, 120]. Это обстоятельство следует учитывать при подготовке поверхности меченых образцов перед коррозионно-электрохимическим испытанием: в необходимых случаях такая подготовка должна включать удаление с поверхности зон, отличающихся по содержанию метки от объема металла.

Введение чужеродной метки в металл путем облучения его в ядерном реакторе или на ускорителе нередко приводит к образованию в нем γ -изотопов не одного, а нескольких различных элементов (активация примесей, дочерние продукты и пр.). Возможен случай, когда относительные скорости перехода этих элементов в раствор в условиях испытаний будут неодинаковыми. В этом случае целесообразно использовать в качестве метки радиоизотопы того элемента, который растворяется с наибольшей относительной скоростью.

Для жидких металлов и амальгам из-за крайне высоких скоростей диффузии компонентов, облегчающих их селективную ионизацию, метод чужеродной метки неприменим. Даже при использовании в качестве метки собственного радиоизотопа исследуемого металла присутствие в амальгаме дочернего или примесного радиоизотопа с близкой энергией излучения может сильно затруднить анализ; в этом случае приходится принимать специальные меры для оценки интенсивности мешающего излучения или работать с металлом измененного изотопного состава, в котором при предварительной активации облучением не возникает мешающий изотоп [130]*.

Для сплавов применение метода чужеродной метки возможно лишь при условии заведомо равномерного перехода в раствор всех компонентов корродирующей фазы**. Попытки использовать метод для оценки парциальной скорости растворения одного из компонентов селективно растворяющегося сплава [30] вряд ли можно считать обоснованными, даже если этот компонент преобладает в сплаве и при растворении из собственной фазы может определяться с помощью данной чужеродной метки.

Таким образом, метод чужеродной метки применим только для твердых индивидуальных металлов, а также сплавов при отсутствии эффектов избирательного растворения. Принципиальных ограничений на использование в качестве метки радиоизотопов тех или иных элементов, по-видимому, не существует. При прочих равных условиях желательно, чтобы элемент метки был близок по коррозионно-электрохимическим и структурным характеристикам к основному металлу и в условиях испытаний пере-

* Для учета мешающего излучения в работе [130] впервые использовался метод одновременной непрерывной регистрации в растворе двух γ -изотопов.

** При равномерном растворении сплава кинетику растворения одного из присутствующих в нем компонентов можно контролировать путем регистрации в растворе любого другого компонента [20].

ходил в раствор из собственной фазы с более высокой скоростью, нежели этот металл. Содержание в металле указанного элемента (включая стабильные изотопы*) должно быть возможно более низким, желателен также отсутствие в металле других примесных элементов. При малых скоростях растворения и высоких скоростях диффузии метки в твердой фазе возможен избирательный переход метки в раствор на начальных стадиях испытания.

4. ДРУГИЕ РАДИОИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ

Прямое определение скоростей растворения является важным, но не единственным направлением в использовании метода радиоактивных индикаторов при коррозионных исследованиях. Ценную информацию дает применение радиоизотопов при изучении адсорбции компонентов электролита на поверхности металлов в условиях растворения, исследовании состава, структуры и кинетики роста пассивирующих слоев, выяснении закономерностей наводороживания, сегрегации примесей в твердом растворе и других явлений, сопутствующих коррозии и влияющих на ее кинетику. Детальное рассмотрение методических аспектов и результатов работ по этим направлениям выходит за рамки настоящей работы. Поэтому ограничимся лишь несколькими примерами.

Обычные методы химического анализа, как правило, недостаточно чувствительны для определения малых количеств вещества, адсорбирующихся на поверхности твердого металла. Надежные данные по величине адсорбции поверхностно-активных частиц, кинетике их адсорбции и десорбции из растворов различного состава и при различных условиях поляризации можно получить, введя в них радиоактивную метку и фиксируя в процессе адсорбции (десорбции) изменение радиоактивности одной или обеих контактирующих фаз (измерения «по электроду» и «по раствору»).

Сопоставление адсорбционно- и коррозионно-электрохимического поведения металла дает информацию о влиянии строения двойного электрического слоя, эффектов специфической адсорбции и конкурентного вытеснения с поверхности одних частиц другими на кинетику и механизм растворения электрода. Наличие параллелизма между адсорбционными и коррозионными характеристиками металла было отмечено для многих изученных систем, содержащих в растворе поверхностно-активные меченные радиоизотопами частицы различных типов: неорганические анионы (например, хромат-ионы в случае железа и стали [131, 132], йодид-ионы в случае железа [133], серебра [134], никеля [135],

* Как указывалось выше (разд. 2,6), желателен также присутствие стабильных изотопов элемента метки в растворе, иначе есть опасность «потери» метки за счет адсорбции ее на стенках ячейки, сосудов для отбора проб и т. д.

сульфат-ионы в случае никеля [136]), молекулы органических веществ (диметилсульфоксид [137], бензил-*n*-пропилсульфид [138, 139] в случае никеля, тиомочевина в случае платины [61]) и другие. Большинство подобных работ было поставлено с целью изучения механизма пассивации и ингибирования процессов растворения металлических материалов, а также выяснения причин нарушения пассивного состояния.

Влияние адсорбции частиц на кинетику растворения металла зависит от ряда факторов, в том числе от скорости протекания самого адсорбционного процесса [140]. Последнее было показано с помощью недавно разработанной радиометрической методики [141], позволяющей одновременно с измерением скорости растворения металла определять величину и исследовать кинетику адсорбции частиц, кинетику их десорбции и обмена с одноименными частицами в объеме раствора. Особенностью методики является возможность после проведения адсорбции меченых частиц осуществлять быструю (за 3—5 с) и полную замену радиоактивного раствора на нерадиоактивный без прерывания поляризации электрода. Это позволяет резко снизить уровень фонового излучения и изучать кинетику адсорбции в широком диапазоне концентраций адсорбата. С помощью указанной методики было показано [141—143], что ионы J^- (метка ^{131}J), адсорбируясь на различных местах энергетически неоднородной поверхности висмута, могут способствовать как ускорению процесса растворения (рис. 17, б, восходящая ветвь кривой 3), так и его торможению (рис. 17, а, кривая 3; рис. 17, б, начальный участок

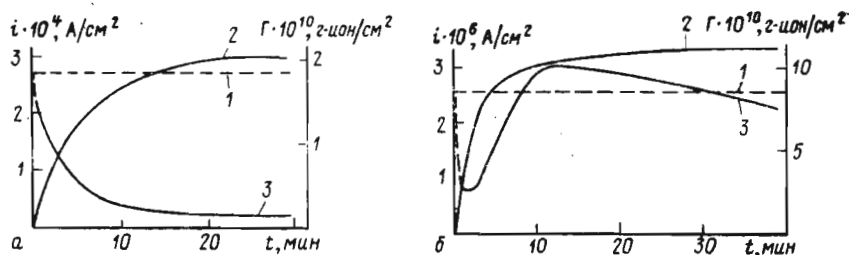


Рис. 17. Стационарная скорость растворения висмута в 1 М $HClO_4$ при потенциале 0,285 В (1). Изменение во времени величины адсорбции ионов J^- (2) и скорости анодного растворения висмута (3) при том же потенциале в растворе с исходной концентрацией NaJ , равной: а — $1 \cdot 10^{-7}$ М и б — $1 \cdot 10^{-6}$ М [143]

кривой 3). Последний эффект наблюдается при адсорбции йода на наиболее активно растворяющихся центрах поверхности, характеризующихся наибольшей энергией адсорбционной связи. Установление важной роли гетерогенности поверхности в процессах растворения металла позволило с общих позиций подойти к объяснению различий между стимулирующей и ингибирующей адсорбцией и к пониманию некоторых особенностей пассивации [125].

В ряде работ радионуклидными методами исследовалась адсорбция хроматов на поверхности малоуглеродистой стали, способствующая торможению коррозии стали в нейтральных средах. Так, в работе [144] было показано, что адсорбция осуществляется в две стадии. Первая протекает достаточно быстро (секунды) и заканчивается образованием слоя, соответствующего приблизительно моноатомному покрытию стали хромом. В дальнейшем по логарифмическому закону от времени на поверхности нарастает хромсодержащая окисная пленка, что приводит к дополнительному торможению коррозионного процесса.

Состав частиц в поверхностном слое нередко отличается от состава исходных частиц, присутствующих в растворе. Так, ответственными за торможение процесса анодного растворения платины в кислом растворе, содержащем небольшие добавки тиомочевины, сульфида или роданида, являются поверхностные частицы серы. Это следует из независимости коэффициента ингибирования процесса от источника этих частиц при постоянном заполнении ими поверхности, а также, в случае тиомочевины, из расхождения между результатами адсорбционных измерений, выполненных с использованием препаратов, меченных ^{35}S и ^{14}C [61]. Отметим, что в отличие от других подобных исследований в данном случае методом радиоактивных индикаторов измеряли не только величину адсорбции, но и скорость растворения металла.

Изучению состава пассивирующей пленки, формирующейся на железе в боратном буферном растворе при различных потенциалах и временах пассивации, и в частности, определению содержания связанной воды во внутреннем (Fe_3O_4) и внешнем ($\gamma-Fe_2O_3$) слоях пленки, посвящены работы [145, 146]. Предварительную пассивацию электрода осуществляли в растворе, меченном тритием, растворение пленки путем наложения катодной поляризации — в немеченом электролите. Переход радиоактивности в немеченый электролит контролировали с помощью β -спектрометра. Результаты показывают, что около 90% всей связанной пленкой воды концентрируется во внешнем слое. Стехиометрический состав этого слоя по данным, полученным с использованием двух радиоактивных меток, 3H и ^{59}Fe , соответствует формуле $Fe_2O_3 \cdot 0,5H_2O$.

Определение толщины пассивирующих окисных пленок с помощью методов, предусматривающих промежуточное извлечение электрода из ячейки, затруднено из-за дополнительного окисления поверхности металла кислородом воздуха. Трудности удается преодолеть, осуществляя пассивацию электрода в растворе, приготовленном на воде, обогащенной изотопом ^{18}O , и определяя содержание этого изотопа в окисной пленке с помощью метода ядерного микроанализа. Для никеля в серной кислоте таким способом было установлено, что основной тормозящий эффект (уменьшение скорости растворения на несколько порядков вели-

чины) оказывает посадка первого монослоя кислорода, тогда как посадка следующих четырех монослоев кислорода сопровождается значительно меньшим (лишь в несколько раз) дополнительным торможением процесса [147].

При исследовании механизма действия и условий применения некоторых ингибиторов коррозии радиоизотопный метод использовали для определения на поверхности не только тонких адсорбционных слоев, но и достаточно толстых фазовых пленок. Примером служит изучение кинетики осаждения и разрушения пленки сурьмы (метка ^{124}Sb), образующейся на ряде металлов при контакте с SbCl_3 и эффективно защищающей эти металлы от агрессивного воздействия кислых органических сред, в частности, каталитического комплекса алкилирования бензола ($\text{AlCl}_3\text{—HCl—ArH}$) [148].

Известно, что проникновение водорода в металл нередко приводит к снижению его коррозионной стойкости. Отрицательное влияние наводороживания обусловлено рядом причин, и в частности, может быть связано с образованием нестойких в данной среде гидридов. Такой случай реализуется при катодной поляризации титана в насыщенных Cl_2 хлоридных средах; вывод был сделан на основе результатов сравнительного изучения кинетики растворения титана и его гидридов и кинетики наводороживания металла [149]. Количество поглощенного металлом водорода определялось радиоизотопным методом (метка ^3H).

В случае железа процесс наводороживания значительно ускоряется при наличии в металле примесей некоторых элементов, таких как S, Sb, As, P. Сегрегация указанных примесей на границах зерен способствует более интенсивному наводороживанию межкристаллитных зон. При исследовании этих явлений полезен метод автордиографии, позволяющий выявить зоны концентрирования примесных элементов, например, серы [150], по излучению радиоизотопов примеси.

Наряду с другими методами [151] автордиография успешно применяется для обнаружения сегрегации вредных примесей, способствующих в определенных условиях развитию МКК, коррозионного растрескивания и других нежелательных процессов. Например, для аустенитной стали (0,12% C, 12,8% Ni, 18% Cr), меченной β -изотопом ^{14}C , автордиографическим методом было установлено преимущественное накопление углерода в пограничных областях после проковки образцов при температурах 1000—1350° C с последующим охлаждением водой [152]. В некоторых случаях метод автордиографии позволяет получать чрезвычайно высокое разрешение по определяемому элементу. Так, при исследовании сегрегации примесей висмута (0,02—0,03%) в высококочистой меди, способствующей повышению склонности меди к МКК и межкристаллитной хрупкости, удалось наблюдать траектории α -частиц, испускаемых отдельными атомами метки — радиоизотопа ^{210}Bi [153].

Резюмируя сказанное, можно отметить следующие особенности РМ, выгодно отличающие его от других физико-химических методов анализа, используемых в коррозионных исследованиях.

1. Чрезвычайно высокая чувствительность определения элементов, обычно на 2—3 порядка превышающая чувствительность других применяемых методов. В реальных случаях она составляет обычно 10^{-11} — 10^{-7} г в анализируемой пробе, что при использовании меченых электродов позволяет фиксировать переход в раствор количеств вещества, эквивалентных снятию с поверхности от нескольких молекул до тысячных долей монослоя и менее. Столь высокая чувствительность метода позволяет не только сократить длительность коррозионного испытания, но даже в случае весьма стойких материалов исследовать кинетику установления стационарного режима растворения. С помощью РМ удается определять продукты коррозии, переходящие в раствор за очень короткие промежутки времени, что позволяет изучать закономерности растворения в нестационарных режимах.

2. Селективность анализа. В случае одной радиохимически чистой метки чувствительность и точность определения меченого элемента практически не зависят от состава коррозионной среды, природы и соотношения компонентов в растворяющемся образце, протекания в системе побочных электродных реакций. При использовании образцов, меченных по нескольким компонентам, становится возможным изучение закономерностей их избирательного растворения.

3. Метод прямой, что позволяет получать надежную информацию, причем такую, которая в ряде случаев недоступна при использовании других существующих методов. Возможно, например, определение истинной скорости растворения металла в растворе собственных ионов в условиях, когда преобладающим является обратный процесс катодного осаждения металла.

4. Радиометрические измерения легко автоматизируются и могут быть выполнены в непрерывном режиме без нарушения условий протекания изучаемого процесса. В результате, удается получать широкую информацию о кинетике коррозионного процесса (в том числе информацию, касающуюся селективного растворения многокомпонентных систем) непосредственно в ходе коррозионного испытания.

В совокупности эти преимущества метода делают его чрезвычайно удобным (в отдельных случаях практически незаменимым) при изучении кинетики и механизма сложных коррозионно-электрохимических реакций. Многие успехи, достигнутые современной коррозионной наукой по ряду важных направлений (растворение сплавов, стадийное растворение многовалентных металлов, природа пассивности металлов) были бы невозможны

без проведения исследований с помощью РМ. Особо ценную и труднодоступную информацию дает сочетание РМ с электрохимическими методами, а также различными физическими методами исследования поверхности. Помимо использования в исследовательских целях РМ уже сейчас начинает внедряться в промышленность для контроля коррозии технологического оборудования. И в прикладном, и в исследовательском плане возможности метода далеко не исчерпаны. Можно надеяться, что по мере развития радиометрических методик, обеспечения их соответствующей аппаратурой и ознакомления с ними специалистов в области коррозии применение метода для решения коррозионно-электрохимических задач будет неуклонно расширяться.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nevesy G., Paneth F.* «Z. anorg. Chem.», 1913, 82, № 3, 323.
2. *Kolotyркин Ya. M.* «Electrochim. acta», 1973, 18, 593.
3. *Лосев В. В.* Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Том 6. М., ВИНТИ, 1971, с. 65.
4. *Дембровский М. А.* «Защита металлов», 1972, 8, № 4, 387.
5. *Дембровский М. А., Захарьин Д. С.* «Защита металлов», 1977, 13, № 3, 259.
6. *Лосев В. В., Пчельников А. П.* Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Том 15. М., ВИНТИ, 1979, с. 62.
7. *Joliot F.* «J. Chim. Phys.», 1930, 27, 119.
8. *Дембровский М. А., Родин Н. Н.* «Защита металлов», 1967, 3, № 4, 517.
9. *Глазов В. М., Коршунов И. А.* «Тр. по химии и хим. технологии Горьковского Гос. университета им. Н. И. Лобачевского». Вып. 1. Горький, 1970, с. 92.
10. *Сухов Г. В., Фирсов В. И.* Сб.: «Ядернофизические методы анализа вещества». М., Атомиздат, 1971, с. 52.
11. *Будов Г. М., Лосев В. В.* «Ж. физ. химии», 1963, 37, № 5, 1023.
12. *Городецкий В. В., Лосев В. В.* «Докл. АН СССР», 1963, 151, № 2, 361.
13. *Дембровский М. А., Пчельников А. П., Скуратник Я. Б.* «Защита металлов», 1968, 4, № 1, 125.
14. *Скуратник Я. Б., Дембровский М. А., Красинская Л. И., Пчельников А. П.* «Защита металлов», 1971, 7, № 5, 629.
15. *Узбеков А. А., Клементьева В. С., Спицын М. А., Новиков Е. А.* 4 Всес. семинар «Малоизвестные аноды и применение их в электрохимических процессах». Тезисы. М., 1979, с. 8.
16. *Cartledge G. H.* «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 1752.
17. *Малухин В. В., Соколов А. А., Константинов И. О., Новаковский В. М.* «Защита металлов», 1971, 7, № 3, 264.
18. *Пчельников А. П., Красинская Л. И., Родин Н. Н., Лосев В. В.* «Электрохимия», 1974, 10, № 11, 1649.
19. *Pringle J. P. S.* «J. Electrochem. Soc.», 1974, 121, № 2, 195.
20. *Дембровский М. А., Флорианович Г. М.* «Защита металлов», 1965, 1, № 1, 115.
21. *Константинов И. О., Малухин В. В., Новаковский В. М., Соколов А. А.* «Защита металлов», 1975, 11, № 5, 572.
22. *Константинов И. О., Краснов Н. Н.* «Атомная энергия», 1970, 29, № 5, 367.
23. *Родин Н. Н., Пласскеев А. В., Дембровский М. А., Колотыркин Я. М., Княжева В. М.* «Защита металлов», 1973, 9, № 4, 387.
24. *Родин Н. Н., Пчельников А. П., Красинская Л. И., Дембровский М. А.* «Защита металлов», 1975, 11, № 3, 307.
25. *Захарьин Д. С., Дембровский М. А.* «Защита металлов», 1977, 13,

№ 4, 502.

26. *Городецкий В. В., Дембровский М. А., Лосев В. В.* «Ж. прикл. химии», 1963, 36, № 7, 1543.
27. *Lossew W. W., Dembrowski M. A., Molodow A. I., Gorodezki W. W.* «Electrochim. acta», 1963, 8, № 5, 387.
28. *Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М., Дембровский М. А.* «Электрохимия», 1970, 6, № 4, 460.
29. *Константинов И. О., Лухачев Ю. А., Малухин В. В., Новаковский В. М.* «Защита металлов», 1974, 10, № 3, 288.
30. *Узбеков А. А., Акалаев Г. Г., Рискин И. В., Лихобабин В. А.* «Заводская лаборатория», 1972, 38, № 7, 816.
31. *Митуя А., Обаяши Т.* «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 3, 679.
32. *Лосев В. В., Дембровский М. А., Молодов А. И.* Сб.: «Проблемы физической химии». Вып. 3. М., Госхимиздат, 1963, с. 46.
33. *Лосев В. В., Дембровский М. А., Молодов А. И.* «Ж. физ. химии», 1963, 37, № 8, 1904.
34. *Пчельников А. П., Ситников А. Д., Скуратник Я. Б., Дембровский М. А., Маршаков И. К., Лосев В. В.* «Защита металлов», 1978, 14, № 2, 151.
35. *Ширинов Т. И., Флорианович Г. М., Скуратник Я. Б.* «Защита металлов», 1978, 14, № 5, 535.
36. *Дембровский М. А., Захарьин Д. С., Хохлов Н. И.* «Защита металлов», 1978, 14, № 5, 632.
37. *Kolotyркин Ya. M., Chemodanov A. N., Dembrowski M. A., Knjazeva V. M., Rodin N. N.* «Korrosion (DDR)», 1970, № 4, 45.
38. *Чемоданов А. Н., Княжева В. М., Дембровский М. А., Колотыркин Я. М.* Сб. «Новые методы исследования коррозии металлов». М., АН СССР, 1973, с. 93.
39. *Родин Н. Н., Белов О. Х., Кузнецов Л. П., Америков В. Г., Язиков И. Ф., Ламбрев В. Г.* «Защита металлов», 1979, 15, № 1, 50.
40. *Захарьин Д. С., Скуратник Я. Б., Дембровский М. А.* «Защита металлов», 1980, 16, № 4, 512.
41. *Кузнецов Р. А.* Активационный анализ. Изд. 2-е М., Атомиздат, 1974.
42. *Узбеков А. А., Рискин И. В., Ладожина З. И., Томашов Н. Д.* «Защита металлов», 1972, 8, № 1, 8.
43. *Рашков С., Харпанцумян К., Пангаров Н.* «Изв. Ин-та физикохимия Българ. АН», 1964, 4, 105.
44. *Пчельников А. П., Лосев В. В.* «Электрохимия», 1965, 1, № 9, 1058.
45. *Будов Г. М., Лосев В. В.* «Ж. физ. химии», 1963, 37, № 5, 1023.
46. *Казаринов В. Е.* «Электрохимия», 1972, 8, № 3, 393.
47. *Молодов А. И., Маркосьян Г. Н., Пчельников А. П., Лосев В. В.* «Электрохимия», 1968, 4, № 11, 1370.
48. *Алимарин И. П., Яковлев Ю. В.* Сб.: «Ядернофизические методы анализа вещества». М., Атомиздат, 1971, с. 5.
49. *Лейграф К., Хультквист Г., Олефьерд И., Ельфстрем Б., Княжева В. М., Пласскеев А. В., Колотыркин Я. М.* «Защита металлов», 1979, 15, № 4, 395.
50. *Густановский В. Т.* Оценка точности и чувствительности активационного анализа. М., Атомиздат, 1976.
51. *Дембровский М. А.* Дисс. канд. техн. н., М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1966.
52. *Яндушкин К. Н., Балезин С. А., Спицын В. И.* «Докл. АН СССР», 1962, 147, 155.
53. *Бялобжеский А. В.* «Труды третьего Международного конгресса по коррозии металлов». Том 4. М., «Мир», 1968, с. 294.
54. *Пышнограева И. И., Васильев Ю. Б., Зимаков И. Е., Бялобжеский В. С., Спицын В. И.* «Докл. АН СССР», 1969, 189, 1048.
55. *Гочаев Г. З., Борисова С. И.* «Электрохимия», 1976, 12, 1612.
56. *Нейман Н. С., Колотыркин Я. М., Княжева В. М., Пласскеев А. В., Дембровский М. А.* «Докл. АН СССР», 1974, 216, № 6, 1331.
57. *Поздеева А. А., Антоновская Э. И., Сухотин А. М.* «Защита металлов»,

- 1965, 1, № 1, 20.
58. Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М., Косматый В. Е., Дембровский М. А. «Электрохимия», 1968, 4, № 12, 1466.
 59. Миронов Ю. М., Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1974, 10, № 4, 684.
 60. Kolotyřkin Ya. M., Chomodanov A. N., Mironov Yu. M. «Ap., Quim. Real Soc. espān. fis. y quim.», 1975, 71, № 11-12, 1021.
 61. Миронов Ю. М., Чемоданов А. Н., Раскин Г. С., Скуратник Я. Б., Шубин Н. Г., Гильман В. А., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1974, 10, № 4, 401.
 62. Миронов Ю. М., Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М., Раскин Г. С., Горбачева Н. С., Любимова Н. А. «Защита металлов», 1976, 12, № 5, 532.
 63. Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М., Дембровский М. А., Кудрявина Т. В. «Докл. АН СССР», 1966, 171, № 6, 1384.
 64. Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М., Дембровский М. А. «Электрохимия», 1969, 5, № 5, 578.
 65. Узбеков А. А., Лосев В. В., Носова К. И. «Электрохимия», 1972, 8, № 12, 1868.
 66. Городецкий В. В., Печерский М. М., Скуратник Я. Б., Дембровский М. А., Лосев В. В. «Электрохимия», 1973, 9, № 6, 894.
 67. Печерский М. М., Городецкий В. В., Пулина В. М., Лосев В. В. «Электрохимия», 1976, 12, № 9, 1445.
 68. Lloris J. F., Gamboa J. M., Victory L. «Electrochim. acta», 1972, 17, 2225.
 69. Княжева В. М., Колотыркин Я. М., Панчиная В. П., Нейман С. Н., Клюева В. В., Пласкеев А. В. Сб.: «Карбиды и сплавы на их основе». Киев, «Наукова думка», 1976, с. 209.
 70. Княжева В. М., Бабич С. Г., Колотыркин Я. М., Лебедев В. М., Захарьин Д. С. «Тр. 4 семинара по хим. свойствам и методам хим. анализа бескислородных тугоплавких соединений. Черногородка, 1976». Киев, «Наукова думка», 1981.
 71. Узбеков А. А., Ламбрев В. Г., Языков И. Ф., Родин Н. Н., Забродская Л. М., Клементьева В. С., Влодов Ю. М. «Электрохимия», 1978, 14, № 8, 1150.
 72. Городецкий В. В., Печерский М. М., Янке В. Е., Шуб Д. М., Лосев В. В. «Электрохимия», 1979, 15, № 4, 559.
 73. Шуб Д. М., Чемоданов А. Н., Шалагинов В. В. «Электрохимия», 1978, 14, № 4, 595.
 74. Лосев В. В. «Докл. АН СССР», 1955, 100, 111.
 75. Лосев В. В. Сб.: «Новые методы физико-химических исследований». Вып. 6. М., АН СССР, 1958.
 76. Лосев В. В., Молодов А. И. «Докл. АН СССР», 1960, 130, 111.
 77. Losev V. V., Molodov A. I. «Electrochim. acta», 1962, 6, № 1/4, 81.
 78. Леонтович Е. В., Лосев В. В. «Электрохимия», 1971, 7, 442.
 79. Лосев В. В., Пчельников А. П. «Электрохимия», 1970, 6, № 1, 41.
 80. Молодов А. И., Лосев В. В. Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Том 7. М., ВИНТИ, 1971, с. 65.
 81. Лосев В. В., Молодов А. И. Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Том 8. М., ВИНТИ, 1972, с. 25.
 82. Городецкий В. В., Лосев В. В. «Докл. АН СССР», 1963, 151, № 2, 361.
 83. Городецкий В. В., Лосев В. В. «Электрохимия», 1967, 3, № 10, 1192.
 84. Городецкий В. В., Федорцев Л. И., Лосев В. В. «Электрохимия», 1968, 4, № 8, 967.
 85. Молодов А. И., Бармашенко В. И., Лосев В. В. «Электрохимия», 1971, 7, № 1, 18.
 86. Молодов А. И., Бармашенко В. И., Константинова Е. Н., Лосев В. В. «Электрохимия», 1972, 8, № 8, 1173.
 87. Пчельников А. П., Лосев В. В. «Защита металлов», 1972, 8, № 6, 673.
 88. Losev V. V., Pchel'nikov A. P. «Electrochim. acta», 1973, 18, № 8, 589.
 89. Молодов А. И., Маркосян Г. Н., Лосев В. В. «Электрохимия», 1981, 17, № 8, 1131.
 90. Молодов А., Маркосян Г., Янов Л. 2-я Междунар. научно-техн. конф. по проблеме СЭВ «Разработка мер защиты металлов от коррозии». Прага, 1975, секция 1, с. 293.
 91. Киш Л., Молодов А. И., Варшани Л. М., Маркосян Г. Н., Фаркаш Й., Лосев В. В., Сираки Л., Сафронова И. А. «Защита металлов», 1980, 16, № 2, 99.
 92. Vopnetau M. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1956, 53, № 9, 688.
 93. Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1964, 157, 422.
 94. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. «Защита металлов», 1965, 1, № 1, 7.
 95. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». Том 7. М., ВИНТИ, 1971, с. 5.
 96. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Ширинов Т. И. «Докл. АН СССР», 1978, 238, № 1, 139.
 97. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Раскин Г. С. «Rev. Roum. chim.», 1972, 17, № 1-2, 161.
 98. Михеева Ф. М., Флорианович Г. М., Михалицын В. В. «Защита металлов», 1976, 12, № 4, 369.
 99. Новаковский В. М., Лухачев Ю. А. «Защита металлов», 1965, 1, № 1, 13.
 100. Novakovski V. M., Likhachev Yu. M. «Electrochim. acta», 1967, 12, № 3, 267.
 101. Новаковский В. М., Соколов А. А. «Защита металлов», 1974, 10, № 5, 520.
 102. Горячкин В. А., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1974, 218, № 3, 604.
 103. Kolotyřkin Ya. M., Florianovič G. M., Goryachkin V. A., Mikheyeva F. M. «J. Electroanal. Chem.», 1976, 69, 407.
 104. Горячкин В. А., Флорианович Г. М. «Защита металлов», 1977, 13, 703.
 105. Бунэ Н. Я., Колотыркин Я. М. «Ж. физ. химии», 1961, 35, 1544.
 106. Колотыркин Я. М. «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1975, 20, № 1, 59.
 107. Kolotyřkin Ya. M. «Electrochim. acta», 1980, 25, № 1, 89.
 108. Pickering H. W., Wagner C. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, 698.
 109. Holliday J. E., Pickering H. W. «J. Electrochem. Soc.», 1973, 120, 470.
 110. Скуратник Я. Б. «Электрохимия», 1977, 13, № 8, 1122.
 111. Пчельников А. П., Красинская Л. И., Ситников А. Д., Лосев В. В. «Электрохимия», 1975, 11, № 1, 37.
 112. Пчельников А. П., Ситников А. Д., Лосев В. В. «Электрохимия», 1979, 15, № 11, 1734.
 113. Пчельников А. П., Ситников А. Д., Лосев В. В. «Защита металлов», 1977, 13, № 3, 288.
 114. Пчельников А. П., Красинская Л. И., Родин Н. Н., Лосев В. В. «Электрохимия», 1974, 10, № 12, 1649.
 115. Красинская Л. И., Пчельников А. П., Лосев В. В. «Электрохимия», 1975, 11, № 9, 1393.
 116. Ситников А. Д., Пчельников А. П., Маршаков И. К., Лосев В. В. «Защита металлов», 1978, 14, № 3, 258.
 117. Ситников А. Д., Пчельников А. П., Маршаков И. К., Лосев В. В. «Докл. АН СССР», 1978, 240, № 5, 1164.
 118. Ситников А. Д., Пчельников А. П., Маршаков И. К., Лосев В. В. «Защита металлов», 1979, 15, № 1, 34.
 119. Hari P. «Corg. Sci.», 1975, 15, 123.
 120. Пчельников А. П., Ситников А. Д. «Защита металлов», 1980, 16, № 5, 578.
 121. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Ширинов Т. М. «Докл. АН СССР», 1978, 238, № 1, 139.
 122. Колотыркин Я. М., Княжева В. М., Цента Т. Е., Кожевников В. Б., Захарьин Д. С., Свицунова Т. В. «Физико-химическая механика материалов», 1980, 16, № 1, 7.

123. Колотыркин Я. М., Княжева В. М. «Изв. Северо-Кавказского научн. центра высшей школы. Естественные науки», 1974, № 2, 11.
124. Колотыркин Я. М., Пласкеев А. В., Княжева В. М., Кожевников В. Б., Раскин Г. С. «Докл. АН СССР», 1978, 243, № 6, 1483.
125. Колотыркин Я. М. Сб.: «Коррозия химической аппаратуры». Вып. 67. М., МИХМ, 1975, с. 5.
126. Пласкеев А. В., Савкина Л. Я., Княжева В. М., Колотыркин Я. М., Фельдгандлер Э. Г., Родин Н. Н. «Защита металлов», 1975, 11, № 4, 410.
127. Пласкеев А. В., Княжева В. М., Дергач Т. А., Дембровский М. А. «Защита металлов», 1978, 14, № 4, 393.
128. Левянтю С. И., Флорианович Г. М. «Защита металлов», 1974, 10, № 6, 648.
129. Kolotyrkin Ya. M., Knyazeva V. M. Passivity of metals. Proc. 4th International symposium on passivity, Virginia (USA), October 1977. Princeton, New Jersey, Electrochemical Society INC, 1977, p. 678.
130. Слуцкий И. П., Городецкий В. В., Родин Н. Н., Дембровский М. А., Лосев В. В. «Электрохимия», 1976, 12, № 3, 354.
131. Powers R. A., Hackerman N. «J. Electrochem. Soc.», 1953, 100, 314.
132. Brasher D. M., Kingsbury A. H. «Trans. Faraday Soc.», 1958, 54, № 8, 1214.
133. Heusler K. E., Cartledge G. H. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, 732.
134. Медведева Л. А., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1962, 143, № 6, 1384.
135. Колотыркин Я. М., Лоповок Г. Г., Медведева Л. А. «Защита металлов», 1969, 5, № 1, 3.
136. Krupski J., Feller H. G. «Z. Metallkunde», 1974, 65, № 5, 401.
137. Агладзе Т. Р., Абрашкина Н. П. Сб.: «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах». Вып. 5. Тарту, Тартусский университет, 1978, с. 6.
138. Garz I., Glasser B. «Cogn. Sci.», 1974, 14, 353.
139. Гарц И., Глазер Б. 2-я Междунар. научно-техн. конф. по проблеме СЭВ «Разработка мер защиты металлов от коррозии». Прага, 1975, секция 1, с. 140.
140. Gorodetski V. V., Rusavin S. I., Bukin A. P., Losev V. V., Kolotyrkin Ya. M. «Proc. 2nd Japan-USSR corrosion seminar. Homogeneous and heterogeneous anodic dissolution of metals and their inhibition. October 1979, Tokyo (Japan)». Tokyo, J.S.C.E., 1980, p. 224.
141. Gorodetski V. V., Bukin A. P., Shapovalova E. G. «Proc. 4th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrara (Italy), September 1975». Ferrara, Università degli di Ferrara, 1975, p. 463.
142. Колотыркин Я. М., Городецкий В. В., Букин А. П., Лосев В. В. «Докл. АН СССР», 1975, 225, 858.
143. Городецкий В. В., Букин А. П., Лосев В. В., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1976, 12, № 1, 35.
144. Brasher D. M., De C. P. «Nature (London)», 1957, 180, 28.
145. Скуратник Я. Б., Дембровский М. А., Пчельников А. П. «Защита металлов», 1970, 6, № 6, 681.
146. Дембровский М. А., Скуратник Я. Б., Пчельников А. П. Научн. симпозиум «Коррозия под напряжением и водородное охрупчивание». Дрезден (ГДР), 1975 г., с. 92.
147. Siejka J., Cherki C., Yahalom J. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, № 8, 991.
148. Басов В. П., Крьюженко А. Д. «Защита металлов», 1977, 13, № 4, 460.
149. Рискин И. В., Зуева Н. А., Скуратник Я. Б., Дембровский М. А. «Электрохимия», 1978, 14, № 3, 484.
150. Vesnard S., Talbot J. «C. r. Acad. sci.», 1958, 246, 607.
151. Колотыркин Я. М., Каспарова О. В. Итоги науки и техники. Сер. «Коррозия и защита от коррозии». Том. 6. М., ВИНТИ, 1978, с. 180.
152. Colombier L., Hochmann J., Bourrat J. «C. r. Acad. sci.», 1957, 245, 1135.
153. Yukawa S., Sinnott M. «Trans. A.I.M.E.», 1959, 215, 338.

УДК 620.193.01.669

О РАБОТЕ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА КАК ХАРАКТЕРИСТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА СО СРЕДОЙ

Р. Х. Бурштейн

Работа выхода металла соответствует энергии, которая требуется для переноса электрона от уровня Ферми к точке вне металла.

Из теории двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор, развитой А. Н. Фрумкиным [1—5], следует, что разность потенциалов нулевых зарядов (п. н. з.) двух металлов близка к Вольта-потенциалу этих металлов в вакууме, соответствующему разности их работ выхода $\Delta W = W_1 - W_2$.

Указанное соотношение в ряде случаев носит приближенный характер, так как при этом не учитывается изменение поверхностного потенциала металла в результате адсорбции и ориентации молекул растворителя, которое может иметь место в электрохимических системах.

В связи с развитием работ по поверхностным свойствам металлов, а также техники адсорбционных и электронных измерений, интерес к изучению процесса хемосорбции газов и влияния этого процесса на работу выхода сильно возрос [6, 7, 8].

Метод контактной разности потенциалов был использован для выяснения механизма хемосорбции кислорода на границе твердое тело — газ и твердое тело — электролит [4]. Эти исследования имеют существенное значение для выяснения механизма каталитических и электрохимических процессов, а также механизма коррозии металлов.

Контактная разность потенциалов при хемосорбции на металлах зависит от природы адсорбата и адсорбента. В большинстве случаев при хемосорбции газов происходит образование преимущественно ковалентной (частично ионной) связи. Возникновение поверхностного потенциала при этом процессе происходит вследствие перехода электрона от адсорбента к адсорбату или от адсорбата к адсорбенту. Эти процессы приводят соответственно либо к увеличению, либо к уменьшению работы выхода электрона. Согласно представлениям ряда исследователей [9, 10] значение поверхностного потенциала металла $\Delta\phi$ зависит от раз-

ности между работой выхода W и электроотрицательностью адсорбата Ψ :

$$\Delta\phi = W - \Psi,$$
$$\Psi = 1/2(J + E),$$

где J — потенциал ионизации, а E — сродство к электрону.

В соответствии с этими представлениями хемосорбция газов, обладающих большим электронным сродством, таких как кислород и галоиды, должна сопровождаться увеличением работы выхода. Между тем из исследований в этой области известно [11—12], что хемосорбция кислорода на некоторых металлах по одним данным приводит к увеличению, а по другим — к уменьшению работы выхода.

Для более детального изучения механизма хемосорбции газов на металлах и влияния их на электрохимические процессы, например пассивацию и активацию металлов, было исследовано влияние условий хемосорбции и природы адсорбатов, обладающих различным сродством к электрону (фтора, кислорода, хлора и йода), на работу выхода [13].

Для исследования влияния адсорбированных газов на W методом контактной разности потенциалов необходимо проводить опыты на чистой поверхности металла.

Значения работ выхода для ряда металлов, имеющиеся в литературе, весьма различны. Основной причиной расхождений является разная степень чистоты металлов и точность измерений.

Для определения работы выхода существует несколько методов. Каждый из них имеет свои ограничения [6].

Термоэлектронный метод используется для однородных поверхностей, в частности для отдельных граней кристаллов. Вследствие этого средняя работа выхода поликристаллической поверхности, измеренная по термоэмиссии, может несколько отличаться от работы выхода отдельной грани металла.

Фотоэлектрический метод также используется для определения работы выхода как отдельных граней кристалла, так и поликристаллической поверхности. Большое влияние на результаты измерений имеет пятнистость поверхности, которая может изменять истинные значения работы выхода исследуемого металла [15, 16].

Более надежные результаты для определения работы выхода могут быть получены методом контактной разности потенциалов. Этот метод дает средние значения работы выхода исследуемого образца, но его точность в основном зависит от надежности определения работы выхода электрода сравнения, по отношению к которому измеряется контактная разность потенциалов [17—20].

В исследованиях [24, 28, 53] для измерения контактной разности потенциалов использованы вибрационно-конденсаторный [19], фотоэлектрический [53] и термоэлектронный методы по

сдвигу характеристик диода [11—12]. В случае конденсаторного метода в работе [19] был применен прибор (рис. 1), в котором в качестве электрода сравнения служила молибденовая пластинка, опаянная тонким слоем стекла, что предохраняет электрод сравнения от адсорбции газов [19], или золотая пластинка. В этом приборе измерения контактной разности потенциалов можно проводить в вакууме 10^{-10} мм. При проведении измерений термоэлектронным методом также был применен прибор, позволявший защищать катод от адсорбции исследуемых газов [12]. Значения контактной разности потенциалов, полученные при хемосорбции кислорода на железе конденсаторным методом [33], находятся в хорошем согласии с результатами, измеренными в аналогичных условиях термоэлектронным методом.

Для получения правильных значений работы выхода металла большое значение имеет чистота поверхности. В ряде случаев измерения работы выхода проводились на испаренных пленках, на монокристаллах и на поликристаллах при использовании вышеописанных методов, а также методом Оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов (ДМЭ) [21—22]. В связи с неоднородностью поверхности металлов представляют интерес данные по исследованию количества адсорбированного кислорода на работу выхода методом контактной разности потенциалов (КРП) с электродом сравнения из золота или молибдена, опаянного стеклом. Было исследовано влияние хемосорбированного кислорода и паров воды на ряд металлов (Hg, Ag, Pb, Fe, Ni, Pt, Ga, Ge) [65, 57, 67, 25, 40, 53, 70, 79]. Исследуемые металлы многократно восстанавливались в водороде при 450°C и длительно обезгаживались при $700\text{—}900^\circ\text{C}$. Специальными опытами было показано, что при такой обработке железа и никеля контактная разность потенциалов при обезгаживании в вакууме 10^{-7} и 10^{-9} мм имеет одинаковое значение. Обезгаживание Pt проводилось в вакууме 10^{-10} мм при 1200°C .

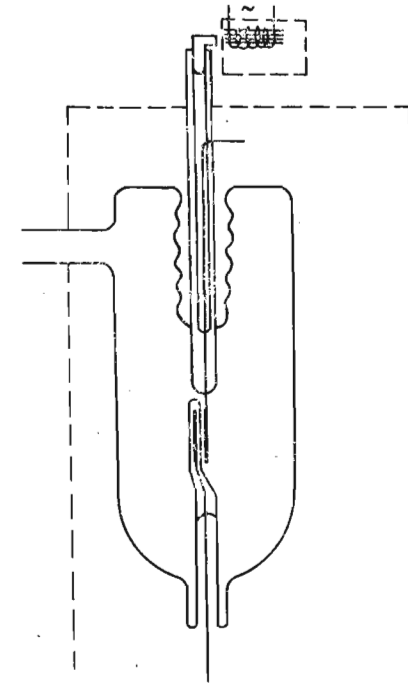


Рис. 1. Прибор для измерения контактной разности потенциалов

1. ГРАНИЦА РАЗДЕЛА ГАЗ/ТВЕРДОЕ ТЕЛО

1.1. Хемосорбция кислорода на железе

Для выяснения зависимости поверхностного потенциала от условий взаимодействия электроотрицательных газов с железом была определена контактная разность потенциалов между чистой поверхностью металла и поверхностью, на которой хемосорбирован кислород [11, 12, 13]. В этих работах при изучении кинетики хемосорбции кислорода поверхность железа приводили в соприкосновение с небольшими порциями кислорода при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм и определяли скорость поглощения каждой порции $1/\tau$. Зависимость скорости поглощения кислорода от покрытия поверхности A представлена на рис. 2 (кривая 1). Хемосорбция

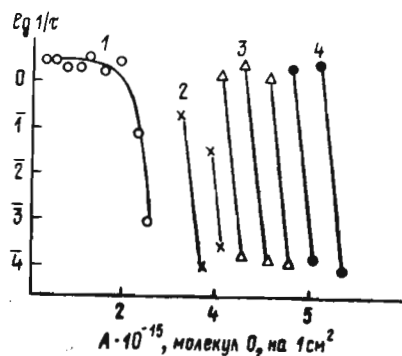


Рис. 2. Кинетика хемосорбции кислорода на железе: 1—20° С; 2—100° С; 3—200° С; 4—300° С; $1/\tau$ —скорость хемосорбции отдельных порций кислорода; A_{O_2} —общее количество хемосорбированного кислорода

кислорода на железе протекает в две стадии. Для быстрой стадии характерно небольшое изменение скорости по мере покрытия поверхности. Эта стадия, как в случае компактного металла, так и порошка при 20° С заканчивается при поглощении $2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 истинной поверхности. При дальнейшем поглощении кислорода скорость хемосорбции резко падает [23—24]. При прогреве железа, хемосорбировавшего кислород, десорбция кислорода не происходит. Однако после прогрева и последующего охлаждения железо приобретает способность снова поглощать кислород (рис. 2, кривые 2, 3, 4). Подобная активация железа может быть повторена многократно. Таким образом увеличение количества поглощенного кислорода при повышенных температурах связано с изменением структуры слоя хемосорбированного кислородом, образовавшегося при 20° С.

Результаты исследования взаимодействия железа с кислородом методом контактной разности потенциалов [11—13, 33] приведены на рис. 3, 4. Данные рис. 3 получены термоэлектронным методом. Адсорбция кислорода на железе при -120°C в количестве $0,8 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 приводит к увеличению работы выхода на 0,2 В (рис. 3). Однако при повышении температуры

до 100°C , при том же количестве хемосорбированного кислорода ($0,8 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2), работа выхода уменьшается и становится на 0,3 В меньше, чем для чистого железа. При 100°C увеличение количества хемосорбированного кислорода до $2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 приводит к уменьшению работы выхода на 0,6 В. При больших количествах хемосорбированного кислорода происходит увеличение работы выхода (рис. 4).

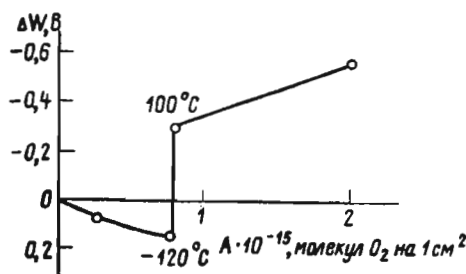


Рис. 3. Зависимость работы выхода от количества кислорода, хемосорбированного на железе при -120 и $+100^\circ \text{C}$

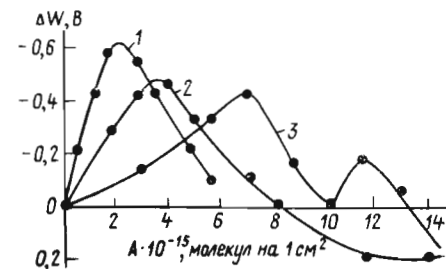


Рис. 4. Зависимость работы выхода железа от количества поглощенного кислорода при температурах, °С: 1 100, 2 150; 3 270

Аналогичная зависимость контактного потенциала от количества поглощенного O_2 на железе имеет место при 150 и 270°C (рис. 4). Однако с повышением температуры увеличивается количество быстро хемосорбированного кислорода, но это приводит к меньшему изменению работы выхода. Как видно из рис. 4, при количествах O_2 $12 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 работа выхода при 150°C становится на 0,2 В больше, чем для восстановленного железа [33].

Результаты, полученные конденсаторным методом с железом, хемосорбировавшим $2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 [25], количественно подтверждают результаты работ [11—12 и 29]. При 100°C уменьшение работы выхода является максимальным и соответствует 0,6 В.

Как видно из табл. 1, наиболее надежным значением работы (W_{M+O_2} , В) выхода чистого железа является 4,7—4,8 В [26, 27, 28]. Минимальная работа выхода железа при поглощении O_2 составляет 4,1—4,2, а максимальная 4,9 В.

Метод контактной разности потенциалов был применен также для исследования механизма газовой коррозии железа во влажной атмосфере [25, 28, 29, 30]. В этих работах было установлено, что хемосорбция кислорода на железе при 20°C приводит к уменьшению работы выхода на 0,2 В. После соприкосновения с парами H_2O работа выхода уменьшается еще на 0,3 В. Однако десорбция паров воды путем длительного обезгаживания не изменяет ΔW . Между тем железо приобретает способность

дополнительно хемосорбировать кислород. Такая активация железа по отношению к процессу взаимодействия с кислородом может быть повторена многократно. Как видно из рис. 5, адсорбция кислорода в количестве $2,5 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2

Таблица 1

Металл	$W_{M, В}$	$W_{M+O_2, В}$	Литература
Fe	4,70	—	[26]
	4,68	—	[26]
	4,71	—	[27]
	4,80	4,2	[28]
Ni	4,9	—	[27]
	5,09	—	[27]
	4,7	4,35	[44]

приводит к уменьшению скорости хемосорбции кислорода примерно на 3 порядка (кривая 1). После воздействия паров воды на железе с хемосорбированным кислородом скорость поглощения O_2 снова возрастает до первоначальной величины. Однако после дальнейшего поглощения небольшого количества кислорода скорость реакции резко падает и может быть увеличена последующим действием паров воды (кривые 2, 3, 4 и 5, рис. 5).

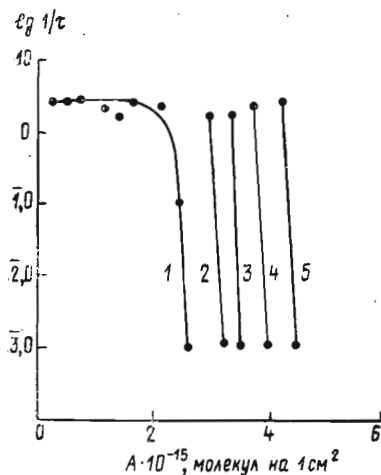


Рис. 5. Кинетика хемосорбции кислорода на железе и влияние паров воды на хемосорбцию кислорода

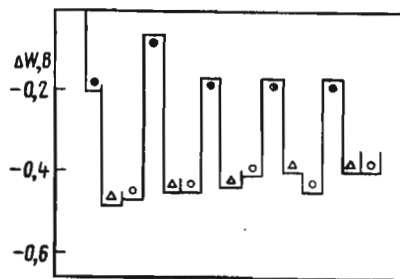


Рис. 6. Влияние кислорода и паров воды на работу выхода железа:

● — кислород, Δ — пары воды, ○ — вакуум

Значения контактной разности потенциалов, полученные для железа в присутствии кислорода, паров воды и после обезгаживания, приведены на рис. 6. Сопоставление адсорбционных измерений и данных по влиянию паров воды на работу выхода приводит к выводу, что адсорбция паров H_2O способствует образованию на поверхности металла двойного электрического слоя, повернутого положительным знаком наружу [28]. При адсорбции воды на восстановленной и обезгаженной поверхности железа при 20°C происходит выделение водорода в газовую фазу. При P/P_s , равной 75%, количество выделенного водорода соответствует адсорбции O_2 $0,7 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 . Данные, полученные в работе [29] методом электронной спектроскопии, также свидетельствуют о наличии в этих условиях на поверхности железа хемосорбированного кислорода.

1.2. Хемосорбция галоидов на железе

Перейдем к рассмотрению влияния других электроотрицательных газов на работу выхода железа.

1.2.1. Хемосорбция фтора на железе

Особенно отчетливо уменьшение работы выхода железа выражено при хемосорбции наиболее электроотрицательного газа, каким является фтор [31]. На рис. 7 показано изменение поверхностного потенциала железа после его взаимодействия с

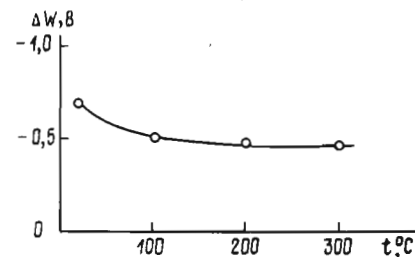


Рис. 7. Влияние фтора, хемосорбированного на железе, на работу выхода (давление фтора $6 \cdot 10^{-2}$ мм)

фтором. Хемосорбция фтора исследовалась [31] при давлении $6 \cdot 10^{-2}$ мм. Из полученных данных следует, что при хемосорбции фтора на железе имеет место уменьшение W при комнатной температуре на $0,6-0,7$ В, что соответствует $\bar{W}=4,1-4,0$ В. Это значение не изменяется после удаления фтора из газовой фазы. При прогреве в вакууме железа с хемосорбированным фтором до 100°C наблюдается некоторое увеличение работы выхода.

Дальнейшее повышение температуры до 300°C практически не приводит к изменению работы выхода. В этих условиях W на $0,4-0,5$ В меньше, чем для чистого железа.

1.2.2. Хемосорбция хлора на железе

Изменение поверхностного потенциала железа при хемосорбции хлора в интервале давлений $4 \cdot 10^{-4}-6 \cdot 10^{-1}$ мм было исследовано в работах [31, 33]. Результаты этих опытов приведены на рис. 8. Из этих данных следует, что при всех исследованных

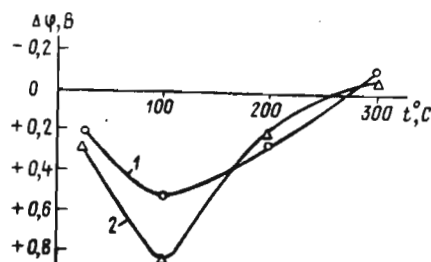


Рис. 8. Влияние хлора, хемосорбированного на железе, на работу выхода при P_{Cl_2} , мм: 1— $5 \cdot 10^{-2}$; 2— $6 \cdot 10^{-1}$

давлениях, в случае хемосорбции хлора при 20°C , работа выхода увеличивается на $0,2-0,27$ В. Как видно из рис. 8, прогрев железа с хемосорбированным хлором в вакууме приводит к значительным изменениям свойств поверхности. В интервале температур $20-110^{\circ}\text{C}$ при давлении хлора $5 \cdot 10^{-2}$ мм наблюдается увеличение работы выхода на $0,2-0,5$ В, а при давлении хлора $6,1 \cdot 10^{-1}$ мм изменение работы выхода в указанной области температур, увеличивается на $0,3-0,85$ В. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению работы выхода и после прогрева при 300°C W становится на $0,1$ В меньше, чем для чистой поверхности железа. Если хлор имеется в газовой фазе, то наблюдается аналогичная температурная зависимость. Отличие этих данных от приведенных на рис. 8 заключается в том, что максимальное значение контактной разности потенциалов наблюдается после прогрева при 200°C и составляет $1,3$ В.

1.2.3. Хемосорбция йода на железе

Для выяснения влияния хемосорбированного на железе йода на работу выхода были проведены опыты при давлениях $0,01$ и $0,07$ мм [35]. Эти данные представлены на рис. 9. В отличие от результатов, полученных при взаимодействии с хло-

ром, максимальное увеличение работы выхода наблюдается при хемосорбции йода на железе при 20°C и в указанном интервале давлений возрастает на $0,3-0,5$ В. Количество хемосорбированного йода при давлении $7 \cdot 10^{-2}$ мм составляет $2,7 \cdot 10^{15}$ молекул J_2 на 1 см^2 истинной поверхности. После прогрева при 300°C работа выхода электрона становится меньше,

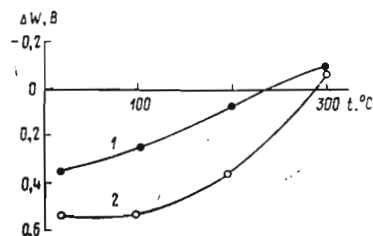


Рис. 9. Влияние йода, хемосорбированного на железе, на работу выхода при P_{J_2} : 1— $1 \cdot 10^{-2}$; 2— $7 \cdot 10^{-2}$

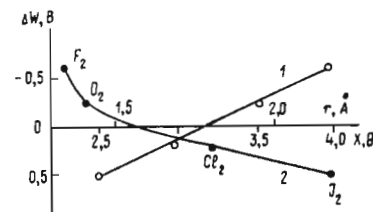


Рис. 10. Зависимость работы выхода при хемосорбции кислорода и галоидов на железе от электроотрицательности адсорбата (1) и его ионного радиуса (2)

чем работа выхода чистой поверхности железа на $0,1-0,15$ В. В отличие от результатов, полученных для хлора, прогрев железа с хемосорбированным йодом в вакууме приводит к постепенному уменьшению контактной разности потенциалов.

Как уже было указано, согласно общепринятым представлениям, адсорбция на металле кислорода и галоидов, обладающих большим средством к электрону, должна сопровождаться увеличением работы выхода. Приведенные выше данные по хемосорбции кислорода свидетельствуют о том, что в зависимости от условий адсорбции (температуры и количества хемосорбированного газа) может иметь место как увеличение, так и уменьшение работы выхода (табл. 2). Сопоставление данных по влиянию кислорода и галоидов, полученных при 20°C , приводит к заключению, что чем выше электроотрицательность адсорбата, тем меньше работа выхода [31, 32]. Зависимость между значением W и χ (разность электроотрицательностей адсорбента и адсорбата) представлена на рис. 10 (кривая 1). На рис. 10 (кривая 2) сопоставлены значения контактной разности потенциалов с размерами радиусов ионов исследованных адсорбатов. Из этих данных следует, что значение положительного заряда на поверхности увеличивается с уменьшением радиуса иона адсорбата.

Согласно представлениям, развитым ранее [11, 12, 13, 29, 35], а также данным [34, 36-37], уменьшение работы выхода электрона при адсорбции электроотрицательных газов является следствием проникновения адсорбата ниже верхнего слоя атомов металла. Размер иона адсорбата играет решающую

Таблица 2

Влияние хемосорбированных кислорода, фтора, хлора и йода на работу выхода металлов (Fe, Ni, Pt) при различных температурах

Металл	Температура, °C	ΔW , В	10^{-15} мол./ /см ²	ΔW , В Фтор ($P_{F_2} = 6 \cdot 10^{-2}$ мм)	ΔW , В Хлор ($P_{Cl_2} = 10^{-1}$ мм)	ΔW , В Йод ($P_{J_2} = 7 \cdot 10^{-2}$ мм)
Fe	-120	+0,18	2			
	+20	-0,2	2	-0,65	+0,25	+0,55
	+100	-0,6	2	-0,6	+0,85	+0,50
	+200	-0,45	2	-0,5	+0,2	+0,35
	+300	-0,25	2	-0,4	-0,1	-0,10
	+100	-0,2	4	—	—	—
	+150	-0,45	4	—	—	—
	+300	-0,2	4	—	—	—
Ni	+35	+0,1	—	—	—	—
	+100	-0,4	1,3	—	—	—
	+150	-0,17	1,3	—	—	—
Pt	+200	+0,2	17	—	—	—
	+400	+1,5	125	—	—	—
	+600	+1,6	240	—	—	—

роль при его проникновении между поверхностными атомами металла. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что адсорбция при 20°С фтора, обладающего наименьшим ионным радиусом, приводит к наибольшему уменьшению работы выхода. Эти данные свидетельствуют также о том, что температура, при которой наблюдается максимальное уменьшение работы выхода, тем ниже, чем меньше радиус иона адсорбата. Наблюдаемые изменения контактной разности потенциала с температурой можно объяснить на основе следующих соображений. Уменьшение работы выхода железа вызвано проникновением адсорбата ниже поверхностного слоя металла. Вследствие различного значения радиуса иона это расстояние достигается для исследованных нами адсорбатов при разных температурах (для фтора при 20°С, для кислорода при 100°С, для хлора и йода выше 300°С). При проникновении кислорода в глубь металла $\Delta W = 0$.

В тех случаях, когда проникновение электроотрицательных адсорбатов в железо или другие металлы невозможно, как это имеет место в случае хлора (при 20°С), работа выхода увеличивается ($+\Delta W$). При хемосорбции хлора на железе повышение температуры от 20 до 100°С приводит к дальнейшему увеличению работы выхода, что, по-видимому, вызвано изменением характера связи хлора с железом. В области температур выше 100°С в этом случае может иметь место образование

галогенидов на поверхности, что сопровождается снижением отрицательного заряда.

Следует отметить, что обе формы хемосорбированного кислорода различным образом влияют на электрохимические свойства железа [39]. Вакуумно-электрохимическим методом исследования было показано, что быстрая стадия хемосорбции кислорода увеличивает скорость анодного окисления железа, в то время как медленная стадия уменьшает скорость анодного процесса.

Сопоставление данных по влиянию хемосорбированного кислорода на работу выхода [11, 12] и на электрохимическое поведение железа показало, что активация железного электрода является следствием поглощения O_2 в условиях, приводящих к уменьшению работы выхода, а пассивация имеет место при хемосорбции кислорода, сопровождающейся увеличением работы выхода.

Этот вопрос будет более подробно рассмотрен в разд. 2.

1.3. Хемосорбция кислорода на никеле и меди

Методика очистки поверхности никеля в этих опытах такая же, как для железа.

Результаты, полученные по адсорбции кислорода на никеле (рис. 11) и по влиянию хемосорбированного O_2 на работу выхода [40, 41], очень близки к закономерностям, приведенным для железа. Для этой системы также наблюдается наличие двух типов адсорбции: быстрой и медленной. При 20°С быстрая стадия соответствует $1,3 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 . Сопоставление этих данных с методом БЭТ позволяет определять истинную поверхность никеля на носителе [42].

Как следует из рис. 11, при 35°С быстрая стадия хемосорбции приводит к увеличению работы выхода на 0,1 В. При повышении температуры поглощения кислорода до 45 и 100°С работа выхода Ni уменьшается соответственно на 0,02 и 0,35 В по сравнению с восстановленным никелем. При более высокой температуре (150°С) наблюдается увеличение работы выхода $\Delta W = -0,15$ В.

Однако из ряда работ следует [43—47], что на никеле и железе, полученных в виде пленок испарением этих металлов в вакууме, хемосорбция кислорода при 20°С увеличивает работу выхода.

Литературные данные по этому вопросу весьма противоре-

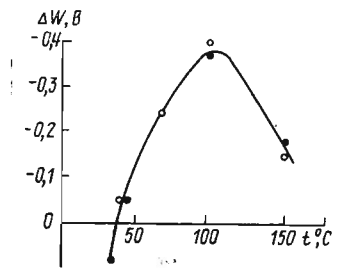


Рис. 11. Зависимость работы выхода никеля от температуры при хемосорбции кислорода $1,3 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2

чивы. Согласно данным [48], кислород, поглощенный никелем увеличивает работу выхода электрона на 1,4 В. По данным [49], поглощенный никелем кислород уменьшает работу выхода электрона на 1,08 В.

В последнее время в работе [50] в сочетании методов Оже-спектроскопии и ДМЭ было исследовано влияние кислорода на работу выхода никеля. В этой работе показано, что в зависимости от условий опыта на никеле при 30°С и давлении 10^{-6} мм имеет место увеличение и уменьшение работы выхода при различной экспозиции никеля в кислороде, выраженного в ленгмюрах (L). При 0,6—1,0 L имеет место увеличение работы выхода, а при 10 L в интервале давления 10^{-6} — 10^{-8} мм работа выхода на 0,43 В меньше, чем чистого никеля. Изменение работы выхода зависит от температуры. Наибольшее уменьшение работы выхода по этим данным наблюдается при 125°С и >10 L. Уменьшение работы выхода объясняют проникновением кислорода ниже поверхностного слоя атомов никеля. При повышении температуры от 130 до 400°С уменьшение работы выхода снижается, что связано с образованием окисного слоя NiO.

Эти представления о механизме хемосорбции кислорода на никеле находятся в соответствии с работами по хемосорбции кислорода на железе и никеле, приведенными выше [40—41]. Следует отметить, что использование метода Оже-спектроскопии не позволяет определять влияние количества хемосорбированного кислорода, а исследуется только зависимость работы выхода от экспозиции металла с кислородом.

Кинетика и механизм адсорбции хлора на напыленных пленках никеля были изучены в работе [48] в интервале давлений $5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ мм при 20 и -122°C . В этих условиях вплоть до монослойного покрытия адсорбция хлора протекает очень быстро. При малых покрытиях ($\theta=0,1$) наблюдающееся уменьшение работы выхода, которое составляет 0,2 В, объясняется тем, что хемосорбированный хлор располагается ниже поверхностного слоя атома металла.

Было исследовано влияние хемосорбированного кислорода на работу выхода меди [51]. Измерения, проведенные в интервале температур 20—450°С, показали, что при комнатной температуре работа выхода меди при хемосорбции O_2 увеличивается на 330 мВ. При более высоких температурах имеет место значительное уменьшение работы выхода. При 200°С ΔW уменьшается на 300 мВ. Уменьшение работы выхода возрастает с увеличением времени пребывания кислорода на поверхности меди. Эти данные аналогичны результатам, приведенным выше, по влиянию кислорода, хемосорбированного на железе и никеле, на работу выхода. Уменьшение работы выхода меди при изменении температуры, как показано в работе [52], связано с изменением структуры поверхностного слоя.

1.4. Хемосорбция кислорода на платине

Иное влияние оказывает адсорбция кислорода на работу выхода платины. Работа выхода платины, обезгаженной в условиях сверхвысокого вакуума при $P=10^{-10}$ мм и температуре обезгаживания 1200°С, определенная методом фотоэффекта, равна 5,7 эВ [53]. Результаты, полученные при исследовании хемосорбции кислорода, водорода и паров воды на такой платине, представлены на рис. 12. Из этих данных следует, что хемосорбция кислорода при 23°С и $P=10^{-4}$ мм увеличивает работу выхода на 0,6 В. Однако с течением времени в вакууме работа выхода уменьшается и становится близкой к работе выхода обезгаженной платины. Водород, адсорбированный на платине, предварительно обезгаженной в вакууме $2 \cdot 10^{-10}$ мм, уменьшает работу выхода на 0,15 В. Адсорбция паров воды приводит к уменьшению работы выхода при $P=5 \cdot 10^{-5}$ мм в течение 10 мин на 0,6—0,7 эВ. Удаление паров воды из газовой фазы не изменяет работы выхода [53]. Повышение давления

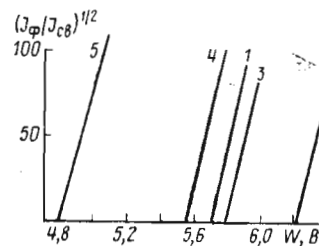


Рис. 12. Кривые Фаулера: 1—платина, обезгаженная при 1200° и $P=10^{-10}$ мм; 2, 3—соответственно через 10 и 120 мин после адсорбции O_2 при 10^{-4} мм; 4—после адсорбции H_2 при $P=10^{-5}$ мм; 5—после адсорбции паров воды; $I_{\text{ф}}$ —фототок образца и $I_{\text{св}}$ интенсивность света

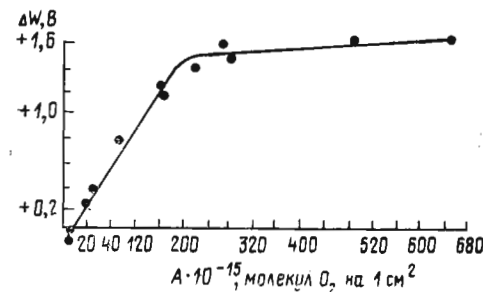


Рис. 13. Влияние количества хемосорбированного кислорода при 800°С на работу выхода платины

паров воды до 5 мм уменьшает работу выхода на 0,9 В и составляет 4,8 В. Однако платина, обезгаженная при 900°С и в вакууме 10^{-8} мм, измеренная методом КРП [54], имеет работу выхода 4,65 В. На такой платине адсорбция кислорода при $P=0,1$ мм и 20°С незначительна и работа выхода не изменяется. В интервале 200—800°С обезгаженная платина может поглотить значительные количества кислорода, соответствующие 600 монослоям при 800°С (рис. 13).

На платине, поглотившей кислород в количестве $15 \cdot 10^{15}$ — $40 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 cm^2 при 200°С, происходит увеличение работы выхода (0,2 В), исчезающее при выдерживании элект-

рода в течение 12 ч при 10^{-6} мм, в этих условиях выделение кислорода в газовую фазу не происходит [55]. Работа выхода платины при этом практически совпадает со значением W до хемосорбции кислорода. Это можно объяснить проникновением кислорода в глубь платины. Такое же количество кислорода ($40 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2) совсем не влияет на работу выхода после хемосорбции при 400°C . Это явление, по-видимому, связано с тем, что кислород быстрее уходит в глубь платины, чем скорость измерения КРП.

Однако с увеличением количества поглощенного кислорода при 400°C происходит заполнение прилегающих к поверхности платины слоев и проникновение кислорода в глубь платины замедляется. Большие количества хемосорбированного кислорода $100 \cdot 10^{15}$ — $200 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 приводят к увеличению работы выхода более чем на 1,5 В. Контактная разность потенциалов, однако, уменьшается со временем и через 12 ч работа выхода становится равной работе выхода чистой платины [54], что, как и в описанных выше случаях, связано с проникновением кислорода в глубь платины (рис. 14).

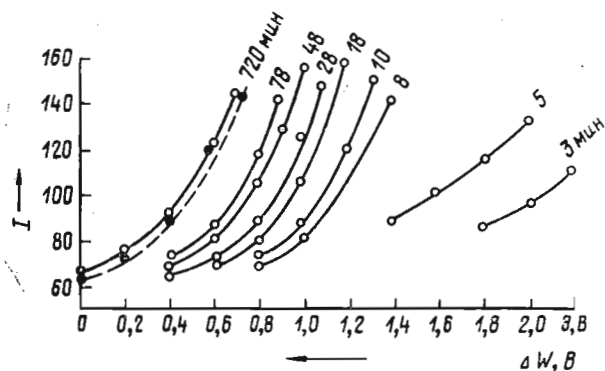


Рис. 14. Изменение работы выхода платины при 20°C с хемосорбированным при 400°C кислородом ($125 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2) со временем

Увеличение количества хемосорбированного кислорода при 800°C до $230 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 приводит к увеличению работы выхода на 1,5 В и ΔW практически не изменяется со временем. Дальнейшая хемосорбция кислорода практически не изменяет работы выхода. Полученные результаты свидетельствуют о том, что часть хемосорбированного кислорода прочно удерживается на поверхности металла, в то время как основное количество O_2 проникает в глубь платины.

Эти выводы хорошо подтверждают измерением кривых зарядки платинового электрода, предварительно поглотившего

кислород при 200 — 800°C [55]. Катодной поляризацией можно снять с поверхности платины только небольшую часть кислорода, соответствующую примерно монослою. Если спустя некоторое время вновь провести катодную поляризацию, то можно еще удалить некоторое количество кислорода, растворенного в металле, успевшего продиффундировать к поверхности платины.

1.5. Хемосорбция кислорода на родии

Для получения чистой поверхности родия было проведено многократное восстановление родия в водороде при 400°C с последующим обезгаживанием при 900°C в вакууме 10^{-8} мм в течение 10—50 ч. Адсорбция кислорода на пластинках родия, очищенных указанным способом [56] в интервале температур

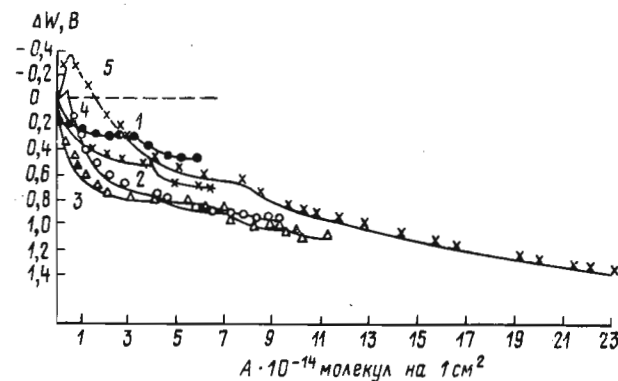


Рис. 15. Зависимость работы выхода родия от количества хемосорбированного кислорода при температуре, $^\circ \text{C}$:
1 — 23; 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300; 5 — 400

23 — 400°C , значительно увеличивается. При 23°C хемосорбция кислорода соответствует покрытию поверхности 0,5, а при 400°C 1,5 моноатомного слоя кислорода. Кислород, адсорбированный на родии в исследованном интервале температур, увеличивает работу выхода, как видно из рис. 15, при 23°C на 0,45 В, при 100°C на 0,68 В, а при 200°C на 0,5 В, при 300°C на 1,05 В и при 400°C на 1,5 В.

1.6. Хемосорбция кислорода на серебре

В ряде работ было исследовано влияние хемосорбированного кислорода на работу выхода серебра [57—59]. На поверхности серебра в интервале температур 20 — 400°C наблюдается быстрая и медленная хемосорбция [57]. Количество кислоро-

да, которое адсорбируется в быстрой стадии в указанном интервале температур, как видно из рис. 16, увеличивается от 0,25 до 0,6 монослоя [57]. Работа выхода серебра была исследована в ряде работ различными методами. Хемосорбция кис-

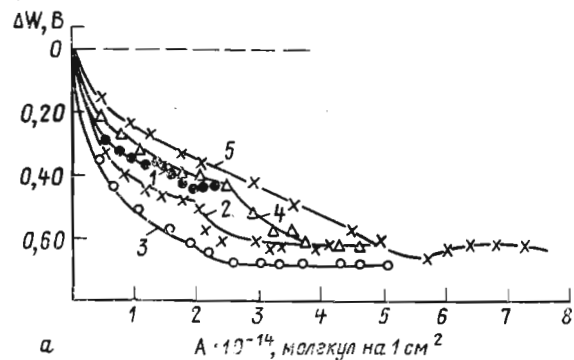


Рис. 16. Зависимость работы выхода серебра от количества хемосорбированного кислорода при температуре, °C:
1 — 23; 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300; 5 — 400

лорода при 20° C в количестве, соответствующем быстрой стадии, увеличивает работу выхода на 0,45 В. При повышении температуры хемосорбции до 200° C работа выхода увеличивается на 0,7 В. При 200° C количество быстро хемосорбированного кислорода равно количеству медленно хемосорбированного. Согласно данным работы [59], в этих условиях происходит образование поверхностного слоя Ag_2O и AgO [58—59].

При нагреве до 400° C в вакууме не происходит десорбция кислорода, но серебро приобретает способность дополнительно поглощать кислород [57].

Этот факт свидетельствует о проникновении кислорода в глубь металла. Работа выхода чистой поверхности, восстановленной и обезгаженной в вакууме при давлении 10^{-8} мм, составляет 4,1—4,2 В. Соответственно работа выхода поверхности серебра, на которой имеется быстро адсорбированный кислород, равна 4,5—4,6 В. Адсорбция паров воды не изменяет работу выхода серебра. Расхождение данных для Ag в основном связано с различными способами измерения работы выхода и с различной чистой поверхности серебра.

1.7. Работа выхода ртути и свинца

Значения работ выхода, имеющих в литературе для ртути, хорошо сходятся между собой. Согласно работе [65], работа выхода Hg составляет $4,48 \pm 0,02$ В.

В работах [61, 62, 63] показано, что адсорбция воды на ртути имеет место уже при низких давлениях. Согласно работам [64, 65], адсорбция H_2O на Hg начинается при P/P_s , равном 20 и 40% соответственно. В работе [65] было показано, что во всем исследованном диапазоне давлений H_2O (1—80%) контактная разность потенциалов изменяется в пределах $\pm 0,03$ В, что практически соответствует точности измерений. Эти значения согласуются с данными Лоу [66], показавшего, что при P/P_s 40% изменение Вольта-потенциала $W_{Hg+H_2O} - W_{Hg}$ не превышает 0,05 В. Значения W , полученные рядом авторов [62—65], для Hg отличаются не более чем на 0,05 В.

Работа выхода свинца, измеренная методом контактной разности потенциалов в вакууме 10^{-7} мм, равна 4,05 В [67] и отличается на 0,05 В от значения (4,0 В), определенного аналогичным методом [68]. Значения W_{Pb} , измеренные методом внешнего фотоэффекта и термоионной эмиссии, составляют 4,15 и 4,00 В соответственно. Пары воды практически не изменяют работы выхода Pb.

1.8. Работа выхода галлия

В литературе имеется очень мало данных для работы выхода галлия. W_{Ga} , измеренная в условиях ультравакуума методом контактной разности потенциалов, составляет 4,39 В [68] и находится в хорошем согласии с данными Левиной и Ротенберга [69].

Пары воды вызывают необратимое и обратимое изменение работы выхода галлия [70]. При $P/P_s = 70\%$ общее уменьшение работы выхода составляет 0,28 В. После удаления паров H_2O из газовой фазы ΔW становится равным 0,19 В.

1.9. Хемосорбция кислорода на германии

В ряде работ были изучены хемосорбция и влияние адсорбированных на поверхности германия кислорода и паров воды на поверхностные свойства германия.

Для очистки поверхности германия использовали метод ионной бомбардировки [71, 72].

Авторы [73] считают, что поверхность германия, обработанная ионной бомбардировкой, не свободна от хемосорбированного кислорода.

Более надежным вариантом этого метода является способ, предложенный в работе [74]. Этот способ заключается в том, что германий плавится в водороде, а затем обезгаживается и, испаряясь, осаждается на охлажденной стенке сосуда.

Очистка поверхности германия от окисных пленок как в случае исследования хемосорбции кислорода, так и в случае

электрофизических измерений производилась путем многократного восстановления в водороде и последующего длительного обезгаживания в вакууме 10^{-9} мм при 400°C [75, 76].

Результаты, полученные при исследовании кинетики хемосорбции кислорода на германии [75], приведены на рис. 17. Из этих данных видно, что на германии имеются две стадии поглощения кислорода: быстрая и медленная. Скорость хемосорбции в быстрой стадии практически не зависит от степени покрытия поверхности. Количество быстро хемосорбированного кислорода соответствует образованию моноатомного слоя в расчете, что один атом германия, сидящий на поверхности, хемосорбирует один атом кислорода. Число атомов на 1 см^2 истинной поверхности порошка германия, в соответствии с данными [77], принято равным $7,7 \cdot 10^{14}$ молекул на 1 см^2 .

Быструю стадию хемосорбции кислорода можно использовать для определения поверхности германия.

Адсорбция паров воды на поверхности германия была исследована в работах [73, 78]. Из этих данных следует, что по мере увеличения относительной влажности до 80% количест-

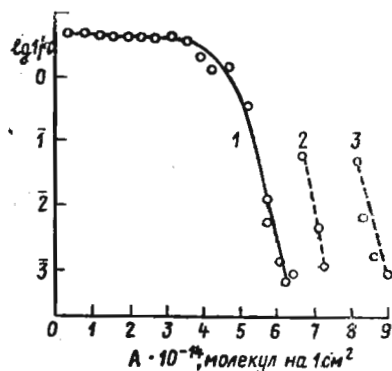


Рис. 17. Кинетика хемосорбции кислорода на германии

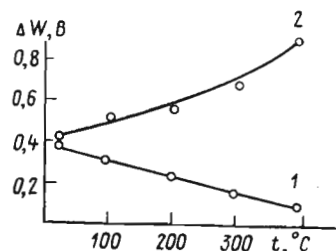


Рис. 18. Изменение работы выхода германия с хемосорбированным кислородом от температуры: 1—в вакууме; 2—с кислородом ($P_{\text{O}_2} = 5\text{ мм}$)

во паров воды, хемосорбированной на германии, возрастает до 3 молекулярных слоев, а при возрастании относительной влажности до 100% количество адсорбированной воды увеличивается до 7 молекулярных слоев.

Адсорбция водяных паров на очищенной поверхности германия, как следует из опытов по измерению работы выхода, носит практически обратимый характер.

Для выяснения влияния различных стадий хемосорбции кислорода на поверхностные свойства было исследовано влияние

хемосорбированного кислорода на работу выхода германия [79]. Зависимость между контактной разностью потенциалов и логарифмом давления кислорода в значительном интервале давлений выражается прямой линией. Быстрая стадия хемосорбции кислорода на германии приводит к изменению контактной разности потенциалов на 0,10—0,15 В. Эта стадия соответствует образованию моноатомного слоя. При увеличении давления до 100 мм работа выхода увеличивается на 0,48 В [79].

Изменение контактной разности потенциалов при завершении быстрой стадии меньше, чем соответствующее медленной адсорбции. Если предположить, что быстрая стадия хемосорбции соответствует реакции типа



то медленная стадия хемосорбции, по-видимому, связана с образованием на поверхности германия слоя типа



Результаты, полученные при исследовании влияния температуры прогрева германия с хемосорбированным кислородом на работу выхода электрона, приведены на рис. 18.

Так как десорбция кислорода при прогреве не происходит, то можно считать, что при прогреве протекает реакция



При прогреве германия до 400°C в вакууме не происходит очистки поверхности от хемосорбированного кислорода (кривая 1), а изменяется характер связи кислорода с германием. Изменение контактной разности потенциалов при прогреве можно объяснить реакцией (3). Иные результаты получаются при прогреве германия в присутствии некоторого количества кислорода в газовой фазе (5 мм). Эти данные приведены на кривой 2 рис. 18. Из этих данных видно, что по мере повышения температуры прогрева до 400°C работа выхода германия возрастает на 0,9 эВ, что, по-видимому, свидетельствует об увеличении толщины окисного слоя [79].

2. ВЛИЯНИЕ ХЕМОСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА И ВОДЫ НА ГРАНИЦУ МЕТАЛЛ/ЭЛЕКТРОЛИТ

2.1. Потенциал нулевого заряда

Скачок потенциала в поверхностном слое при потенциале нулевого заряда обусловлен тем, что электронный газ в металле несколько выходит за пределы положительных ионов решетки металлов. Эти скачки потенциалов существуют независимо

от того, находится ли металл в вакууме или в соприкосновении с раствором [1—5].

Различие между потенциалами нулевого заряда двух металлов выделяет ту часть полной разности потенциалов, которая может быть сопоставлена с Вольта-потенциалом в вакууме. На нее накладываются разность потенциалов электрических двойных слоев на границе металл/раствор, которая зависит от состава раствора.

Выше было показано, что разность потенциалов нулевого заряда $\varphi_{e=0}$ соответствует разности потенциалов этих металлов в вакууме ΔW . Разность потенциалов ионных двойных слоев на границе раздела металл/электролит здесь устранена, но поверхность металла в вакууме заменена на поверхность металла, соприкасающуюся с раствором электролита.

Известно, что для измерения $\varphi_{e=0}$ имеется несколько методов. Для измерения потенциала нулевого заряда ртути и других металлов в жидком состоянии используется метод электрокапиллярных кривых и метод дифференциальной емкости. Для измерения металлов в твердом состоянии, не адсорбирующих водород (Ag, Ga, Pb), используется метод дифференциальной емкости. Для измерения потенциала нулевого заряда металлов, адсорбирующих водород (Pt, Rh), используется метод дифференциальной емкости, метод меченых атомов и определение $\varphi_{e=0}$ из кривых заряжения. Значения потенциалов нулевого заряда ряда металлов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Металл	$\varphi_{e=0}$ п. н. з.	Электролит	Метод	Литература
Hg	-0,19	0,01 M NaF	Минимум емкости электрокапиллярный	[80, 81]
Ag	-0,7	0,001 н. Na ₂ SO ₄	Минимум емкости	[82, 83]
Pb	-0,56	0,001 M NaF	Минимум емкости	[84]
Ga	-0,69	1 M NaClO ₄ + +0,1 M HClO ₄	Электрокапиллярный	[85]
Fe	-0,7	0,005 M H ₂ SO ₄	Минимум емкости	[86]
Pt	+0,185	0,1 н. KF + 0,3 н. KF	Адсорбция ионов	[87]
Cu	-0,09	0,001 н. NaF	Минимум емкости	[88]

Для сопоставления разности работы выхода металлов и разности потенциалов нулевых точек этих металлов следует учитывать изменение работы выхода этих металлов при адсорбции паров воды [53]. Данные по влиянию паров воды на работу выхода приведены в табл. 4.

Пары воды не влияют на работу выхода ртути, серебра и свинца. Так как для работы выхода ртути, а также для по-

тениала нулевого заряда имеются весьма надежные данные, то сопоставление указанных величин проведено по уравнению

$$W_M = W_{Hg} - (\varphi_{e=0}^M - \varphi_{Hg}).$$

Таблица 4

Влияние адсорбции паров воды на работу выхода

Металл	P/P_s , %	$\Delta W_{M+H_2O}^-$ $-\Delta W_M$, В
Hg	1—80	0,03
Ag	25—75	0,00
Pb	25—70	0,02
Ga	70—80	0,28
Pt	3—70	0,9
Fe	75	0,6

Работа выхода ртути $W_{Hg}=4,48$, а $\varphi_{e=0}=-0,19$ В. Данные для работы выхода, полученные на основе потенциалов нулевого заряда, и данные для работы выхода, полученные методом КРП, приведены в табл. 5.

Таблица 5*

Металл	W , В	$\varphi_{e=0}$ п. н. з.	ΔW_{H_2O}	P , мм, H ₂ O	W п. н. з., В	$W-\Delta W_{H_2O}$, В
Hg	4,50	-0,19	0,0	14	4,50	4,50
Ag	4,0	-0,7	0,0	12	3,99	4,0
Pb	4,05	-0,56	0,0	12	4,13	4,05
Ga	4,39	-0,69	0,28	14	4,0	4,11
Fe	4,72	-0,7	0,60	10	4,0	4,12
Pt	5,7	0,18	0,9	9	4,87	4,8

* Точность измерений составляет $\pm 0,05$. металл. Fe 4,72 среднее значение табл. 1; W работа выхода по КРП; $\varphi_{e=0}$, п.н.з.— потенциал нулевого заряда; ΔW_{H_2O} изменение работы выхода металла при хемосорбции паров воды; P , мм, H₂O — давление паров воды; W п. н. з.— работа выхода по потенциалу нулевого заряда; $W-\Delta W_{H_2O}$ работа выхода в присутствии паров воды.

Из результатов, приведенных в табл. 5, следует, что для свинца и серебра имеется хорошее согласие между данными, полученными методом КРП и потенциалом нулевого заряда. При сопоставлении аналогичных данных для галлия, работа выхода которого равна 4,39 В, с W п. н. з., полученных из $\varphi_{e=0}$, следует, что в присутствии паров воды W галлия на 0,28 В меньше работы выхода галлия, измеренной в вакууме, и равна 4,11 В, что на 0,11 В отличается от данных, полученных по $\varphi_{e=0}$. Однако согласно представлениям, развитым для данного металла [85], более правильным является производить сопостав-

ление разностей работы выхода ртути и галлия и разности электрохимических потенциалов Hg и Ga при отрицательном заряде поверхности галлия. В этом случае W п. н. з. лишь на 0,06 В отличается от W .

Работа выхода Pt, измеренная фотоэлектрическим методом в ультравакууме (10^{-10} мм), равна 5,7 В. В этих условиях возможно влияние пятнистости поверхности на работу выхода, поэтому целесообразно делать сопоставление потенциала нулевого заряда со значением работы выхода Pt в присутствии паров воды. В этом случае работа выхода Pt равна 4,8, а $W_{п. н. з.} = 4,87$ В.

В случае железа разность работ выхода, вычисленная по п. н. з. и W с учетом изменения в результате воздействия паров воды, составляет 0,12 В, что, возможно, связано с некоторым изменением поверхности железа при разложении воды.

Из приведенных результатов следует, что для ряда металлов имеется удовлетворительное согласие между значениями работ выхода ($W - \Delta W_{H_2O}$) и W , полученного из потенциалов нулевого заряда.

2.2. Активация и пассивация металлов кислородом

При исследовании хемосорбции кислорода на металлах в растворе электролита [23] было показано, что в зависимости от условий хемосорбции может происходить активация и пассивация металлов. Железные электроды, восстановленные водородом и обезгаженные в вакууме по методу, описанному выше и использованному при выяснении влияния кислорода на работу выхода, приводились в соприкосновение с обезгаженным раствором щелочи [89]. Затем исследовалось влияние хемосорбированного кислорода на ход анодных и катодных поляризационных кривых (рис. 19). Из этих данных видно, что при увеличении количества поглощенного кислорода на поверхности обезгаженного железа вначале наблюдается смещение анодных кривых в сторону более отрицательных потенциалов, что свидетельствует об активации электрода. При дальнейшем увеличении количества кислорода кривые анодной поляризации смещаются в сторону более положительных потенциалов и происходит пассивация электрода. Сдвиг потенциала в отрицательную сторону при поглощении кислорода в количестве $0,9 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности равен 25 мВ. При поглощении $3,5 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 происходит сдвиг поляризационных кривых в положительную сторону на 200 мВ и пассивация железа.

Активация электрода небольшими количествами поглощенного кислорода исследовалась путем измерения зависимости потенциала ϕ , соответствующего образованию $\text{Fe}(\text{OH})_2$, от ко-

личества прошедшего электричества Q . Этот процесс имеет существенное значение для химического источника тока, в котором может быть использован железный катод. Хемосорбированный кислород, который приводит к уменьшению работы выхода,

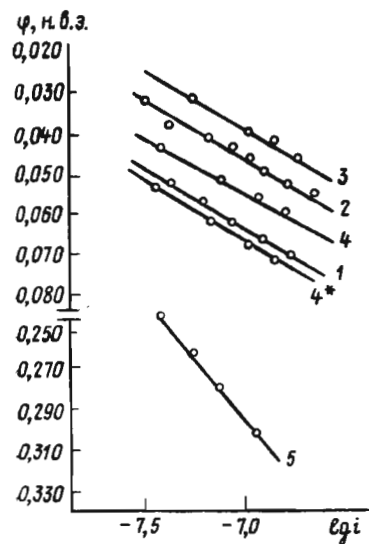


Рис. 19. Влияние кислорода, поглощенного железом, на ход поляризационных кривых:
1—чистое железо; 2, 3, 4, 5—железо $+0,6 \cdot 10^{15}$, $0,9 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^{15}$, $3,3 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 ; 4*—изменение кривой 4 со временем

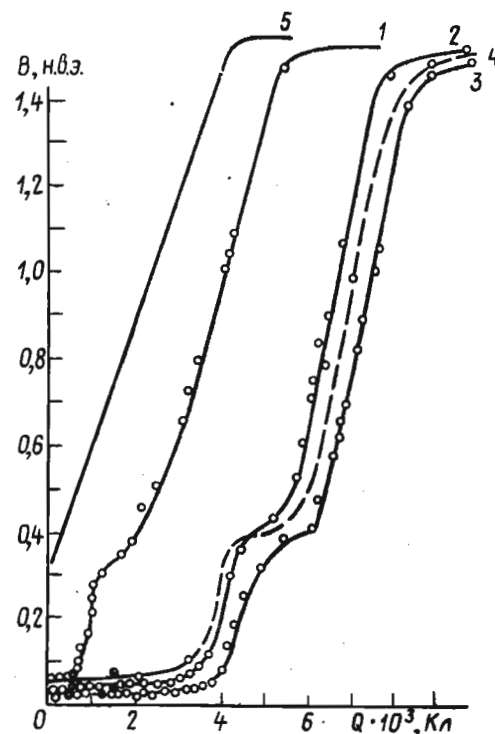


Рис. 20. Зависимость выхода электрохимического процесса от потенциала:
1—чистое железо; 2, 3, 4, 5—железо $+0,6 \cdot 10^{15}$, $0,9 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^{15}$, $3,3 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2

увеличивает стабильность железных электродов. Скорость саморастворения железа уменьшается и при этом значительно увеличивается выход электрохимического процесса Q . Результаты опытов представлены на рис. 20. Из этих данных видно, что в 0,25 н. растворе NaOH при наличии на поверхности $0,9 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 выход электрохимического процесса увеличивается в 7 раз по сравнению с выходом на чистом железе. Зависимость между выходом электрохимического процесса и количеством хемосорбированного кислорода приведена на

рис. 21. Максимальное значение выхода электрохимического процесса соответствует хемосорбции $1,2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 . Хемосорбция $3,3 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 приводит к полной пассивации процесса образования $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Для исследования механизма активации и пассивации железа газообразным кислородом был исследован импеданс железного электрода в зависимости от потенциала и количества хемосорбированного кислорода. На рис. 22 представлена зави-

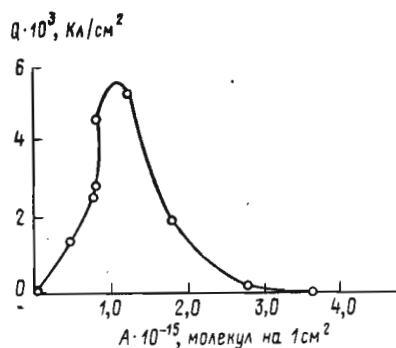


Рис. 21. Зависимость выхода электрохимического процесса от количества хемосорбированного кислорода

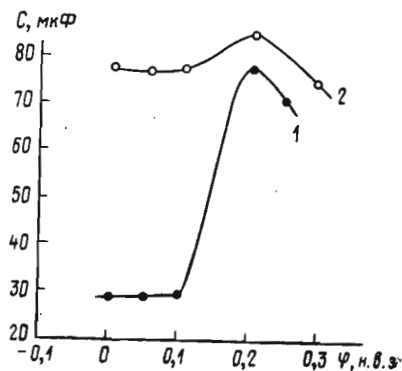


Рис. 22. Зависимость емкости (C) от потенциала:
1 — чистое железо; 2 — железо + $2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2

симость емкости от потенциала при анодной поляризации в 0,28 н. NaOH при частоте 15 000 Гц [89—90].

Из полученных данных следует, что при адсорбции на поверхности железа $1,1 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 кислорода из газовой фазы наблюдается значительное увеличение емкости железного электрода при потенциале, соответствующем образованию $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При дальнейшем увеличении количества хемосорбированного кислорода до $2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 емкость не меняется. При поглощении кислорода из газовой фазы в количествах $3,5 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности железа емкость ниже емкости в отсутствие хемосорбированного кислорода.

Данные, полученные при хемосорбции кислорода и галондов, и влияние хемосорбированных газов на электрохимические свойства металлов приводят к выводу, что хемосорбция фтора на железе, которая значительно больше уменьшает работу выхода, чем O_2 , должна привести к большему уменьшению процесса саморастворения железа, а, возможно, и к большему увеличению активности. Проведение аналогичных исследований представляет интерес и на других металлах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда, М., 1979.
2. Frumkin A. N. «J. Chem. Phys.», 1939, 7, 552.
3. Frumkin A. N. «Svensk Kem. Tidsk.», 1965, 77, 300.
4. Damaskin B., Frumkin A. «Electrochim. acta», 1974, 19, 173.
5. Фрумкин А. Н. «Успехи химии», 1946, 15, 385.
6. Riviere J. C. Work Function. Measurements and Results. V. 1. Ed. M. Green. New York, Solid State Sur. Sci., 1969, p. 179.
7. Hayward D. B. Gas Adsorption. V. 1. Ed. J. R. Anderson. New York. Chemisorption and Reaction on metallic Films, 1971, p. 226.
8. Wedler G., Klemperer D. F. Chemisorption. An experimental Approach, N.-Y. — L., 1976.
9. De Boer J. «Adv. Catal.», 1956, 8, 17.
10. Culver R. V., Tompkins F. C. «Adv. Catal.», 1959, 11, 67.
11. Бурштейн Р. Х., Сурова М. Д. «Докл. АН СССР», 1948, 61, 75.
12. Бурштейн Р. Х., Сурова М. Д., Зайденман И. А. «Ж. физ. химии», 1950, 24, 214.
13. Burshtein R., Shurmovskaya N. «Surface Sci.», 1964, 2, 210.
14. Rupperts E. Low Energy and Surface Chemisorption. Weinheim, 1974.
15. Tompkins F. Solid-Gas Interface. N.-Y., 1967, p. 769.
16. Mignolet J. C. «Disc. Farad. Soc.», 1950, 8, 105.
17. Riviere J. C. Solid State Surface Scient. Ed. M. Green. N.-Y., 1969.
18. Delcher T. A., Ehrlich G. «J. Chem. Phys.», 1965, 42, 2686.
19. Бурштейн Р. Х., Ларин Л. А. «Ж. физ.-химии», 1958, 32, 194.
20. Knapp A. G. «Surface Sci.», 1973, 34, 289.
21. Wedler G. Chemisorption. An Experimental Approach, 1976.
22. Hayek K., Farnsworth H. E., Park R. L. «Surface Sci.», 1968, 10, 429.
23. Бурштейн Р. Х., Шумилова Н. А., Гольберт К. А. «Ж. физ. химии», 1946, 20, 789.
24. Бурштейн Р. Х., Шурмовская Н. А. «Успехи химии», 1965, 34, 1754.
25. Михайловский Ю. Н., Томашов С. Ф., Михайлов А. А., Попова В. И. «Докл. АН СССР», 1979, 246, 389.
26. Cardwel A. B. «Phys. Rev.», 1962, 92, 125.
27. Suhrmann R. «Angew. Phys.», 1962, 14, 70.
28. Бурштейн Р. Х., Корначева Г. М., Шурмовская Н. А. «Докл. АН СССР», 1962, 146, 631.
29. Михайловский Ю. Н., Томашов С. Ф., Михайлов А. А., Попова В. И. «Докл. АН СССР», 1979, 246, 389.
30. Burshtein R. «Electrochim. acta», 1962, 7, 551.
31. Burshtein R., Shurmovskaya N. «Surface Sci.», 1964, 2, 210.
32. Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х., Миролюбова Н. Р. «Докл. АН СССР», 1964, 154, 926.
33. Бурштейн Р. Х., Шурмовская Н. А. «Успехи химии», 1965, 34, 1753.
34. Anderson I. «Phys. Chem. Solidu», 1960, 16, 291.
35. Попова Т. И., Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х. «Докл. АН СССР», 1961, 137, 904.
36. Klemperer D. F. «J. Appl. Phys.», 1962, 33, 1532.
37. Anderson I. S., Klemperer D. F. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A 258, 350.
38. Quin G. M., Roberts M. W. «Trans. Farad. Soc.», 1964, 60, 899.
39. Burshtein R., Shurmovskaya N., Kornacheva G. III Intern. Kongress of Metals Corrosion, 1968, 4, 14.
40. Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х. «Ж. физ. химии», 1957, 31, 1150.
41. Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х. «Докл. АН СССР», 1959, 129, 172.
42. Любарский Г. Д., Кулькова Н. В., Бурштейн Р. Х. и др. «Докл. АН СССР», 1961, 140, 634.
43. Farnsworth H. E., Madden H. H. «J. Appl. Phys.», 1962, 33, 502.
44. Mignolet J. C. P. «Bull. Soc. chim.», 1958, 67, 358.
45. Roberts M. W., Wells B. R. «Trans. Farad. Soc.», 1966, 62, 1608.
46. Sachtler W. M. H. «Angew. Chem.», 1968, 80, 673.

47. Delcher T. A., Tompkins F. C. «Proc. Roy. Soc.», 1967, A 300, 141.
48. Bosworth R. «Trans. Farad. Soc.», 1939, 35, 397.
49. Hanter J. «Phil. Mag.», 1935, 19, 959.
50. Bendorf C., Begert C., Nobel C., Seidel H., Thiemt F. «Surface Sci.», 1980, 92, 636.
51. Anderson J. K. «J. Phys. Chem. Solid», 1960, 16, 291.
52. Hofman P. «Surface Sci.», 1978, 72, 635.
53. Бурштейн Р. Х., Шурмовская Н. А., Калиш Т. В., Ларин Л. А. «Электрохимия», 1978, 13, 799.
54. Калиш Т. В., Бурштейн Р. Х. «Докл. АН СССР», 1951, 81, 1093.
55. Калиш Т. В., Бурштейн Р. Х. «Докл. АН СССР», 1953, 88, 863.
56. Беляева М. Е., Калиш Т. В., Бурштейн Р. Х. «Электрохимия», 1973, 9, 546.
57. Беляева М. Е., Калиш Т. В., Бурштейн Р. Х. «Электрохимия», 1971, 7, 862.
58. Рудницкий Л. А., Кулькова Н. В. «Докл. АН СССР», 1965, 162, 617.
59. Рудницкий Л. А., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Проблемы кинетики и катализа. 1968, 12, 113.
60. Казин А. В., Боресков Г. К. «Кинетика и катализ», 1969, 10, 613.
61. Frumkin A. N. «Svensk Kem. Tidskr.», 1965, 77, 300.
62. Weisler G. L., Welson T. M. «J. Appl. Phys.», 1953, 24, 472.
63. Dubois E., Bethor M. «J. phys. et radium», 1961, 23, 277.
64. Ротенберг З. А., Левина С. Д. «Электрохимия», 1961, 3, 272.
65. Миролюбова Н. Р., Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х. «Электрохимия», 1968, 6, 844.
66. Лоу И. Т., Парсонс Р. Некоторые проблемы электрохимии. Ред. Дж. Бокрис. М., ИИЛ, 1958, с. 150.
67. Калиш Т. В., Бурштейн Р. Х. «Электрохимия», 1971, 7, 115.
68. Anderson P., Hunt A. «Phys. Rev.», 1956, 102, 367.
69. Левина С. Д., Ротенберг З. А. «Электрохимия», 1969, 10, 1141.
70. Осипова Е. И., Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х. «Электрохимия», 1969, 10, 1139.
71. Schlier R. E., Farnsworth H. E. Semiconductor Surface Physica. N. Y., 1956, p. 3.
72. Handler P. Semiconductor Surface Physics. N. Y., 1956, p. 26.
73. Law J. T., Garrett C. C. B. «J. Appl. Phys.», 1956, 27, 656.
74. Bennett M. J., Tompkins F. C. «Proc. Roy. Soc.», 1960, 259, 28.
75. Бурштейн Р. Х., Ларин Л. А. «Докл. АН СССР», 1960, 130, 565.
76. Бурштейн Р. Х., Ларин Л. А., Воронина Г. Н. «Докл. АН СССР», 1960, 133, 148.
77. Green M., Kafalas I. A., Robinson P. H. Semiconductor Surface Physics, N. Y., 1950, p. 349.
78. Kawasaki. «J. Phys. Soc., Japan», 1959, 14, 233.
79. Бурштейн Р. Х., Ларин Л. А., Сергеев С. И. Поверхностные свойства полупроводников. М., 1962, с. 34.
80. Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В., Фрумкин А. Н. «Докл. АН СССР», 1958, 121, 129.
81. Grahame D. C., Coffin E., Cummings J., Poth U. «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, 74, 1207.
82. Лейкис Д. О., Дагаева И. Г., Севастьянов Э. С. «Электрохимия», 1966, 2, 820.
83. Аязян Э. О. «Докл. АН СССР», 1955, 100, 473.
84. Рыбалка К. В., Лейкис Д. О. «Электрохимия», 1967, 3, 383.
85. Фрумкин А. Н., Багоцкая И. А., Григорьев Н. Б. «Докл. АН СССР», 1964, 157, 957.
86. Рыбалка К. В., Лейкис Д. О. «Электрохимия», 1975, 11, 1619.
87. Подловченко Б. И., Эпштейн Н. А. «Электрохимия», 1972, 8, 613.
88. Бурштейн Р. Х. «Z. Elektrochemie», 1958, 62, 655.
89. Бурштейн Р. Х., Лукьянычева В. И. «Ж. физ. химии», 1957, 31, 1370.
90. Бурштейн Р. Х. Труды IV Совещания по электрохимии, 1959, с. 609.

НЕПРЕРЫВНЫЙ КОНТРОЛЬ КОРРОЗИИ РАБОТАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ

Ц. И. Залкинд, Я. М. Колотыркин

Коррозионные процессы, протекающие в условиях эксплуатации оборудования, зависят от многих переменных: состава и температуры среды, состава и структуры металла, его предыстории, наличия гальванических контактов, механических напряжений, трещин и др.

Учет влияния всех этих параметров на стадии конструирования, при подборе материала на основе предварительных испытаний весьма затруднен. Это обстоятельство, а также непредусмотренные изменения параметров технологического процесса во время работы предприятия могут привести к преждевременному износу оборудования, авариям, большим материальным потерям, загрязнению окружающей среды.

Для определения состояния оборудования, пригодности его к дальнейшей эксплуатации, как правило, проводят периодический осмотр, сроки которого носят довольно произвольный характер. Проверке подвергаются все узлы, даже те, износ которых минимален, что приводит к остановке предприятия на длительный срок, к большим материальным издержкам за счет недовыпуска продукции.

Это побудило исследователей и инженеров серьезно задуматься над проблемой создания инженерных методов непрерывного контроля за износом оборудования непосредственно во время его работы. Преимущество такого контроля несомненно, при условии, конечно, что он позволит с достаточной степенью надежности определить сроки необходимого ремонта, дефектные места оборудования, подлежащие ремонту или замене, а также выявит причины, приводящие к разрушению оборудования, и, следовательно, позволит, изменив соответственно условия осуществления процесса, уменьшить скорость разрушения.

За последние годы значительно увеличился интерес к использованию различных неразрушающих физических и физико-химических методов для наблюдения и контроля за коррозионными процессами непосредственно во время эксплуатации

оборудования — на линии. Увеличилось число публикаций, посвященных этому вопросу. Только в Англии в 1977 году состоялись конференция по вопросам коррозионных испытаний в разных отраслях промышленности и симпозиум, целиком посвященный непрерывному контролю за разрушением работающего оборудования, в том числе и в результате коррозионных процессов [1]. В работе симпозиума принимали также участие представители Италии, Шотландии, Швеции и ФРГ.

В 1979 году один из номеров японского коррозионного журнала* был полностью посвящен различным аспектам непрерывного контроля коррозии с помощью электрических и электрохимических методов — теории методов, методикам измерений и приборам, опыту применения различных методов в нефтяной, химической и других отраслях промышленности.

Впервые непрерывный контроль коррозии работающего оборудования был применен в нефтяной промышленности, а в настоящее время он используется также в химической, нефтехимической, автомобильной, энергетической, авиационной, строительной и некоторых других отраслях промышленности.

За последние годы этой проблеме посвящены несколько статей обзорного характера. Так в статьях [2, 3] и докладе [4] перечисляются различные методы, пригодные для такого контроля, и дается краткая характеристика каждого из них. При этом указывается [4], что для эффективности непрерывного контроля коррозии большее значение имеет правильный выбор контролируемых мест. К числу опасных мест, подлежащих такому контролю, относятся участки, на которых могут наблюдаться резкие изменения направления потоков веществ — всевозможные изгибы, ответвления и изменения сечения труб, приводящие к возникновению турбулентности или изменению скорости потока. Опасность представляют также тупики, петли, щели, пробки, создающие условия, которые могут вызвать как турбулентность, приводящую к эрозии, так и застой, приводящий к накоплению отходов и повышению концентрации агрессивных веществ. Контролю подлежат также места соединений разных металлов; находящиеся под напряжением места, такие как сварные швы, заклепки, резьба или места, которые подвергаются циклическим изменениям температуры или давления.

Краткий обзор методов, применяемых в нефтехимической промышленности, и положительный опыт их использования даны в статье [5]. Автор работы [6] суммирует опыт применения различных методов непрерывного контроля коррозии, преимущественно метода поляризационного сопротивления и метода электрического сопротивления в разных отраслях промышлен-

ности и делает вывод о полезности использования таких методов [6].

Более детально рассмотрению этих методов, их возможностей и ограничений, приборного оформления и конкретных примеров их использования посвящена настоящая работа.

Прежде чем перейти к изложению конкретного материала, целесообразно остановиться на некоторых особенностях применения этих методов для непрерывного контроля коррозии. Как правило, каждый такой метод представляет собой несколько упрощенный соответствующий лабораторный метод коррозионных испытаний. За счет такого упрощения достигается большая надежность использования метода в производственных условиях, его меньшая чувствительность к помехам, возможность использовать менее квалифицированный персонал. В некоторых случаях упрощение метода облегчает интерпретацию результатов измерений [8].

Поскольку ни один из используемых методов, как правило, не может дать исчерпывающей информации о состоянии оборудования, считается целесообразным, исходя из конкретных задач, одновременно применять два или несколько дополняющих друг друга методов.

Как уже указывалось выше, большое значение при этом имеет правильный выбор мест контроля. Очевидно, что такой выбор должен основываться на всестороннем знании условий проведения процесса, материала конструкций, геометрии системы, внешних факторов и имеющегося опыта эксплуатации такого оборудования.

Существенно, что эти методы позволяют не только контролировать коррозионный износ оборудования, но и сигнализировать о нарушениях нормального течения процесса: внезапное изменение скорости коррозии свидетельствует, как правило, об изменении условий протекания технологического процесса.

За последние годы для непрерывного контроля коррозии промышленного оборудования наибольшее распространение получили метод поляризационного сопротивления (метод линейной поляризации) и метод электрического сопротивления, которые будут рассмотрены более детально.

1. МЕТОД ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Этот метод начали применять для непрерывного контроля коррозии около десяти лет назад. В его основу [9] положена наблюдаемая во многих случаях вблизи потенциала коррозии линейная зависимость между величиной поляризующего тока и вызываемого им изменения потенциала (рис. 1).

$$\text{Величина } \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta I} \right)_{\Delta\varphi \rightarrow 0} = R_n, \quad (1)$$

* «Bosёку гидзюцу, Boshoku gijutsu, Corros Eng.», 1979, 28, № 3.

где R_{Π} — поляризационное сопротивление электрода, связана со скоростью коррозии простым соотношением:

$$i_{\text{корр}} = \frac{B}{R_{\Pi}}, \quad (2)$$

где B (в некоторых работах — K) определяется выражением:

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)}; \quad (3)$$

b_a и b_k — соответственно наклоны тафелевских участков для анодной и катодной составляющих коррозионного процесса.

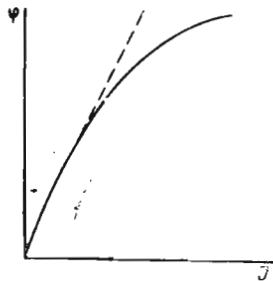


Рис. 1. Схематическое изображение поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии $\Delta\phi/\Delta I = R_{\Pi}$

Измерения скорости коррозии сводятся, следовательно, к определению величины ΔI , отвечающей некоторому смещению потенциала $\Delta\phi$ (как правило, $\Delta\phi = \pm 10$ мВ), которая, как видно из уравнений (1) и (2), пропорциональна току коррозии. Метод привлекает тем, что он позволяет непрерывно контролировать скорость коррозии и получать практически мгновенные значения скоростей. При этом, благодаря малому смещению потенциала относительно потенциала коррозии, измерения не приводят к существенным изменениям в системе.

За последние годы в литературе широко дискутировался вопрос о возможностях и ограничениях метода поляризационного сопротивления. При этом рассматривались как его теоретические обоснования, так и возможности практического использования. Эти вопросы подробно рассмотрены в обстоятельном обзоре [10]. Мы остановимся лишь на тех ограничениях метода, которые могут возникнуть при использовании его на практике.

Весьма существенным является вопрос об ошибках, связанных с возможным отклонением от линейной зависимости между током и потенциалом вблизи потенциала коррозии, положенной в основу метода. Этот вопрос рассматривался в ряде работ. Так, в работе [11] показано, что для $b_a = b_k = 100$ мВ указанная линейная зависимость сохраняется при поляризации до 21 мВ с максимальным отклонением в 1 мВ.

В работе Антропова и сотр. [12] проведен теоретический анализ, позволяющий определять максимальные значения смещения потенциала ($\Delta\phi$) относительно потенциала коррозии, при которых ошибка в определении скорости коррозии, связанная с нелинейностью зависимости ток — потенциал, не превышала бы некоторую заданную величину.

Рассмотрены три случая: 1 — кинетика анодной реакции определяется ионизацией металла, а катодной — разрядом ионов водорода ($b_a = b_k = b$); 2 — кинетика анодной реакции определяется ионизацией металла, а катодной — диффузией деполяризатора ($b_a = b, b_k = \infty$); 3 — кинетика анодной реакции определяется диффузией продуктов коррозии, а катодной — разрядом ионов водорода ($b_a = \infty, b_k = b$). Были получены выражения для максимальных величин ошибок, рассчитаны эти величины для всех рассмотренных случаев при значениях $b = 0,20; 0,10; 0,06$ и $0,03$ В и построены зависимости от величин ошибок значений $\Delta\phi$, до которых можно поляризовать электрод при условии, что ошибка не превысит данную величину. Из этих зависимостей следовало, что максимально допустимая величина $\Delta\phi$ при данной величине ошибки наибольшая для случая 1, причем она тем больше, чем больше значения b ; последнее относится ко всем рассмотренным случаям.

В статье [13] отмечено, что за годы, прошедшие после появления этого метода, создалось ошибочное представление, согласно которому линейный участок на поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии должен наблюдаться во всех случаях. На основе теоретического анализа авторы [13] показали, что для поляризационной кривой возможна только одна область линейной зависимости и она может находиться вблизи $\phi_{\text{корр}}$ только при условии, что $b_a = b_k$. Из-за нарушения этого равенства в системе железо — раствор кислоты указанная область сдвинута от $\phi_{\text{корр}}$ приблизительно на 30 мВ в сторону катодных потенциалов. В результате сделан вывод, что линейный участок вблизи $\phi_{\text{корр}}$ может наблюдаться лишь в исключительных случаях и что определение поляризационного сопротивления путем спрямления поляризационной кривой может привести к ошибочным значениям скорости коррозии. Применительно к использованию промышленных приборов, основанных на применении уравнения (2), в работе [14] проведен детальный анализ, позволивший оценить ошибку, вызванную нелинейностью поляризационной кривой вблизи $\phi_{\text{корр}}$. Этот анализ показал, что при $\Delta\phi = \pm 10$ мВ максимальная ошибка за счет нелинейности составляет меньше 50%. В результате оказалось, что для большинства промышленных приборов нет надобности в введении поправок на нелинейность поляризационной кривой, они требуются лишь при проведении лабораторных опытов.

В более поздней работе к аналогичному выводу пришли авторы [15], которые оценили ошибки (δ) за счет нелинейности для: 1) $b_a = b_k = 118$ мВ; 2) $b_a = 30$ мВ, $b_k = \infty$; 3) $b_a = 30$ мВ, $b_k = 118$ мВ; 4) $b_a = \infty, b_k = 118$ мВ. Для всех этих случаев полученные величины δ для трех- и двухэлектродных ячеек приведены в табл. 1. Там же (в скобках) приведены значения δ , полученные в работе [14]. Видно хорошее согласие между данными этих работ. В работе [15] обращается внима-

ние на различия знаков ошибок для анодной и катодной поляризации, не исключено, что последнее является причиной того, что в системе с двумя электродами, в которой испытуемыми являются оба электрода и эти ошибки суммируются, ошибка за счет

Таблица 1

Возможные ошибки метода линейной поляризации, % [15]

Постоянные Тафеля, мВ	При $\Delta\phi=10$ мВ (3-электродный метод)		При $\Delta\phi=20$ мВ* (2-электродный метод)
	Анодная поляризация	Катодная поляризация	
$b_a = 118$ мВ	-0,8 (-0,82)	-0,8 (-0,82)	-0,82
$b_k = 118$ мВ			
$b_a = 30$ мВ	-37,4 (-38,6)	+21,6 (+21,8)	+6,5
$b_k = 118$ мВ			
$b_a = 30$ мВ	-49,6 (-50,7)	+29,9 (+30,1)	+15,8
$b_k = \infty$			
$b_a = \infty$	+9,4 (+9,0)	-10,2 (-10,6)	+1,1
$b_k = 118$ мВ			

* Рассчитано при условии равенства для обоих электродов потенциалов коррозии, постоянных Тафеля и скоростей коррозии

нелинейности, как видно из табл. 1, значительно меньше. Поскольку максимальная ошибка не превышает 50%, сделан вывод, что в промышленности, где в большинстве случаев требуются лишь измерения относительных изменений скоростей коррозии, применение этого метода вполне допустимо. При этом подчеркивается, однако, что инженеры и техники должны четко себе представлять, что данные, полученные с помощью промышленных приборов, являются относительными, а не абсолютными.

Полученные теоретические выводы были проверены экспериментально на углеродистой стали в 1 н. растворе деаэрированной серной кислоты. Сравнивались величины токов коррозии, определенные по пересечению тафелевских участков анодной и катодной кривых и рассчитанные по уравнению (2) с использованием экспериментальных значений b_a и b_k . Полученные значения скоростей коррозии оказались равными, соответственно, 1180 и 1145 мкА/см², что свидетельствует о вполне удовлетворительном согласии.

Влияние нелинейности поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии рассмотрено также в обзорной статье [6], причем сделан вывод, что даже в самых неподходящих условиях, когда коэффициенты Тафеля для анодного и катодного процессов заметно отличаются, полученные значения скоростей коррозии не могут отличаться от истинных значений более чем на 50%.

К близкому выводу пришли также авторы [17] в работе, посвященной разработке алгоритмов расчета относительных систематических ошибок метода поляризационного сопротивления, где отмечается, что, хотя теоретически систематические ошибки могут быть довольно большими, на практике они редко превышают 10%.

Весьма существенным при применении уравнения (2) является величина коэффициента B , ее значение и постоянство. Как видно из уравнения (3), величина B может быть рассчитана, если известны b_a и b_k . Рассчитанные значения этой постоянной для разных величин тафелевских коэффициентов b_a и b_k приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теоретические значения постоянной B

b_a	b_k			
	30	40	120	∞
30	6,51	7,44	10,42	13,03
40	7,44	8,68	13,03	17,37
120	10,42	13,03	26,05	52,11
∞	13,03	17,77	52,11	—

Как видно, эти значения могут меняться приблизительно в 8 раз, что должно вносить неопределенность в величину скорости коррозии, рассчитываемую по уравнению (2).

Однако в действительности величина b_k , как правило, имеет значение 40 мВ, что значительно уменьшает указанную неопределенность B . В работе [18] впервые проанализированы ошибки, связанные с неопределенностью величин b_a и b_k , и отмечено, что в любом случае скорость коррозии может быть определена с ошибкой, не превышающей 100%. В работе [19] показано, что ошибка в определении $i_{корр}$, связанная с неопределенностью коэффициентов b_a и b_k , не должна превышать 10% при условии, что для расчета взяты величины $b_a=30$ мВ и $b_k=60$ мВ, а в действительности b_a лежит в интервале 27—33, а $b_k=30$ —98 мВ, и 25%, если принять $b_a=60$, а $b_k=120$ мВ, а в действительности b_a находится в интервале 43—81, а b_k — в интервале 25—400 мВ.

В работе [21], посвященной анализу опыта практического применения метода поляризационного сопротивления, указывается, что, согласно имеющимся данным, изменение коэффициентов b_a и b_k в широких пределах приводит к изменению величины B приблизительно в три раза.

В работе [20] рассмотрены различные способы определения константы B и приводятся ее значения, полученные разными ав-

торами с использованием разных способов. Более полная таблица приведена в обзоре [10]. Хотя значения B довольно сильно отличаются для разных систем, в большинстве случаев они близки к 20 мВ. Для железа в кислых растворах средние значения B лежат между 10 и 20 мВ; величины $B=20$ мВ были получены для нержавеющей стали в 1 н. H_2SO_4 , мягкой стали в 1 н. Na_2SO_4 , меди в 1 н. $NaCl$.

Достаточно надежным методом определения B является калибровка по данным, полученным весовым методом.

Рассматриваются [20] и другие возможности определения этой постоянной. Так, например, она может быть определена из наблюдаемой зависимости потенциала коррозии от рН среды согласно уравнению:

$$B = \frac{1}{2,3} \cdot \frac{d\varphi_{\text{корр}}}{d\text{pH}}$$

Получаемые при этом значения величины B для железа, хрома, сплавов железо — хром, алюминия, кобальта, никеля, сурьмы, мышьяка и вольфрама составляют 20—27 мВ.

В обзоре [22], посвященном теоретическим основам определения скоростей коррозии методом поляризационного сопротивления, указывается, что в условиях образования поверхностных слоев, тормозящих парциальные реакции коррозионного процесса, величина B значительно превышает 20 мВ и поэтому использование такой величины приводит к заниженным значениям скоростей коррозии.

Применение уравнения (2) корректно только при условии, что потенциал коррозии достаточно далек от равновесных потенциалов сопряженных электродных реакций. В противном случае это уравнение приводит к завышенным значениям скоростей коррозии. Согласно данным [23], если $\varphi_{\text{корр}} - \varphi_{\text{равн}} > RT/F$, т. е. > 26 мВ, то ошибка в определении скорости коррозии не превысит 20%, если же эта разность составляет только 13 мВ, то получаемые данные могут отличаться от истинных в два раза. По данным [24], эти ошибки могут достигать значительно больших величин. Имеющиеся результаты не оставляют сомнений в том, что использование метода поляризационного сопротивления в условиях близости $\varphi_{\text{корр}}$ и $\varphi_{\text{равн}}$ может привести к значительным ошибкам. Это справедливо и для тех случаев, когда в растворе присутствует окислительно-восстановительная система, токи обмена которой превышают токи коррозии. Такая ситуация может иметь место, например, в случае контакта пассивного стального электрода ($i_a = \text{const}$) с раствором, содержащим ионы 2- и 3-валентного железа, т. е. когда протекает окислительно-восстановительная реакция $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$.

Метод поляризационного сопротивления применим только в проводящих средах. В работе [25] указывается, что при использовании двухэлектродных ячеек или зондов сопротивление раст-

вора должно быть не больше 10^5 Ом·см, трехэлектродные зонды могут работать при сопротивлениях 10^6 Ом·см. Однако в действительности ограничения, связанные с омическими падениями напряжения, наступают при значительно меньших сопротивлениях раствора. В работе [26] указывается, что при сопротивлении порядка 10^4 Ом·см трехэлектродные зонды давали заниженные значения (результаты сравнивались с данными весового метода), особенно при больших скоростях коррозии. Проведенный теоретический анализ [27] влияния омического падения напряжения на измерение поляризационного сопротивления показал, что величина ошибки зависит не от абсолютной величины сопротивления раствора, а от отношения ее к величине поляризационного сопротивления. При больших скоростях коррозии (низкие значения поляризационного сопротивления) ошибка в измерениях возможна даже в растворах со средней и высокой проводимостью. Проведенные эксперименты подтвердили этот вывод.

Большинство современных приборов снабжены устройством, компенсирующим омическое падение напряжения в растворе. В работе [20] приведена одна из возможных схем такой компенсации.

В работе [28] рассмотрены трудности и ограничения при применении метода поляризационного сопротивления на практике, связанные как с проведением самих измерений, так и с использованием получаемых данных. К числу первых относятся: неопределенность, связанная с возможным изменением потенциала коррозии во время измерений; изменение коэффициента B с частотой при проведении измерений в переменном токе; необходимость согласования параметров приборов с импедансом ячейки или зонда; применение электродов небольших размеров для уменьшения постоянной времени и др.

Ко вторым относятся: неполная адекватность условий измерений и эксплуатации оборудования; отсутствие информации о локальных видах коррозии; невозможность оценки скорости гальванической коррозии и некоторые другие.

Возможные ошибки при определении скорости коррозии, связанные с тем, что за время измерений может не успевать устанавливаться стационарное состояние на электроде, рассмотрены в ряде работ. Время установления такого состояния на корродирующем электроде при небольших смещениях потенциала зависит главным образом от постоянной времени — произведения сопротивления на емкость (RC). При малых скоростях коррозии R_n велико, соответственно велико и время установления стационарного состояния; при больших скоростях коррозии (низкие значения R_n) это время мало. Приводятся данные [20], показывающие, что оно может варьироваться в широких пределах — от < 1 с при скорости коррозии 10^{-4} А/см² до нескольких часов при скорости 10^{-9} А/см².

При образовании на поверхности электрода пассивирующего

слоя или слоя продуктов коррозии возрастает величина C , которая в данном случае будет иметь характер псевдоемкости, что приводит к увеличению времени установления стационарного состояния. Чем больше это время, тем более вероятны ошибки при измерениях. В зависимости от времени измерения и характера переходной области до установления стационарного состояния могут быть получены как завышенные, так и заниженные значения скорости коррозии [16].

Измерения скорости коррозии методом поляризационного сопротивления можно проводить, используя двухэлектродные или трехэлектродные ячейки или зонды. В первом случае, как правило, используют два одинаковых электрода, между которыми или накладывают определенную разность потенциалов, или пропускают ток определенной величины. В трехэлектродных ячейках один из электродов является электродом сравнения, что является несомненным преимуществом, так как позволяет более точно определять потенциал рабочего электрода, что дает возможность работать в средах с меньшей электропроводностью. В некоторых работах, в частности [30], указывается, что использование одинаковых электродов в двухэлектродных ячейках и зондах уменьшает ошибку, связанную с непостоянством потенциала коррозии во времени.

Рассмотрены преимущества использования таких ячеек [31] и показано, что применение двух одинаковых электродов приводит к более протяженной области линейной зависимости ток — потенциал, что позволяет применять большие поляризации при сохранении хорошей точности определения скорости коррозии.

Для двухэлектродных систем, как показано в ряде работ [14, 15, 17, 30], меньше ошибки, связанные с несимметричностью и нелинейностью поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии.

В обзорной статье [32] суммированы результаты разных авторов по измерению скоростей коррозии методом поляризационного сопротивления и сопоставлены с результатами, полученными другими методами (весовым методом, экстраполяцией поляризационных кривых) для железа и сплавов на его основе, алюминия и его сплавов, меди и сплавов меди, никеля и сплавов никеля. Для железа и его сплавов, как правило, величины скоростей коррозии, полученные вышеуказанными методами, хорошо совпадают. Исключение составляли: а) мягкая сталь в кислых, содержащих адсорбционный ингибитор; б) углеродистая и нержавеющая стали в морской воде, для которых метод поляризационного сопротивления давал по сравнению со значениями, полученными другими методами, соответственно, завышенные и заниженные значения скоростей коррозии; в) нержавеющая сталь в подщелоченной окисью лития воде — результаты, полученные методом поляризационного сопротивления, совпадали с данными, полученными по пересечению тафелевских участков

поляризационных кривых, но не совпадали с результатами весового метода.

Отмечается хорошая корреляция данных, полученных этими методами для алюминия и различных двойных и тройных сплавов его с Mn, Mg, Cu и Zn в кислых, нейтральных и щелочных растворах, растворах в этиленгликоле, морской воде и различных жидких пищевых продуктах и напитках. Хуже коррелируют данные, полученные для сплавов меди и никеля, в последнем случае из-за малой скорости коррозии этих сплавов трудно достаточно надежно определить скорость коррозии весовым методом.

Как уже указывалось выше, сущность измерения поляризационного сопротивления состоит в определении величины поляризующего тока, отвечающего небольшому (как правило, ± 10 мВ) смещению потенциала от потенциала коррозии. Поляризация электрода может проводиться как в катодную, так и анодную сторону, потенциостатическим или гальваническим методом. Некоторые авторы [30] утверждают, что более надежные результаты получаются при гальваностатическом методе поляризации. Автор [10] видит недостаток гальваностатического метода в том, что при применении его требуется хорошее знание поляризационных характеристик системы во избежание сдвига потенциала слишком далеко от потенциала коррозии.

При работе с двухэлектродными ячейками для получения более надежных результатов, проведя один замер, меняют знак поляризации и вновь проводят измерения, а для расчета величины поляризационного сопротивления берут среднее из полученных значений токов. В работе [30] сообщается о применении устройства, автоматически меняющего знак поляризации и усредняющего значения токов.

В применяемых в промышленности трехэлектродных зондах один из электродов служит в качестве рабочего или испытуемого электрода, другой — вспомогательного электрода, третий — сравнения. Возможны разные варианты в подборе материалов электродов и их расположении. В некоторых зондах все три электрода изготовляют из одного материала, в других — электродом сравнения служат платина, нержавеющая сталь, каломельные, хлорсеребряные электроды. Платиновые электроды используют и в качестве вспомогательных электродов. Электроды располагают или на одной прямой (работающий электрод в середине), или в вершинах равнобедренного треугольника (как, например, в зондах Petrolite Corp.). Они могут быть разной формы — чаще всего цилиндрической. В качестве изолирующего электроды материала часто используется тетрафторэтилен. Конструкционное оформление самих зондов может быть различно, оно зависит от условий работы того оборудования, для наблюдения за коррозией которого эти зонды предназначены (температуры, давления и других параметров).

В работе [33] описаны датчики, пригодные для определения скорости коррозии в тонких слоях электролитов — при атмосферной коррозии и коррозии под защитным покрытием. Авторы [33] рекомендуют использовать такие датчики при оценке, прогнозировании и регулировании защитных свойств смазочных материалов, эффективности ингибиторов, для исследования кинетики атмосферной коррозии не только в лабораторных, но и в производственных условиях.

Petrolite Corp. разработан трехэлектродный зонд для непрерывного наблюдения за коррозией в нефте- и газопроводах [48, 49], который используется в приборе «Petrolite Pipeline Monitor». Отличие этого зонда в том, что он монтируется в одной плоскости со стенками труб, что максимально приближает условия его работы к эксплуатационным и обеспечивает возможность применения его при малых количествах влаги — в пленках электролита толщиной 0,025—0,05 мм. Electroды в зонде расположены по концентрическим окружностям: в центре — электрод сравнения, затем испытуемый электрод, а на периферии — вспомогательный. Зонд можно вставлять и извлекать, не нарушая работу системы, при давлениях до 100 атм; он не мешает при чистке труб.

В настоящее время приборы для определения скорости коррозии методом поляризационного сопротивления выпускаются в ряде стран. В странах СЭВ выпускаются следующие приборы [34]:

1. Р-5035 для измерения скорости коррозии металлов в кислых растворах электролитов. Диапазон измерения поляризационного сопротивления ($R_{\text{п}}$) 5—5000 Ом; 3 поддиапазона. Поляризующее напряжение ($U_{\text{п}}$) не более 10 мВ, основная относительная погрешность $\pm 5\%$. Питание батарейное. Компенсация сопротивления раствора и начальной э. д. с. поляризации. Серийное производство в СССР [35].

2. «Поларотрон» для измерения скорости коррозии в электролитах. $R_{\text{п}}$: 5—150 Ом; 10 поддиапазонов. $U_{\text{п}}=7$ мВ, рабочая частота 0,25; 1,0 Гц; 1,0 кГц. Погрешность $\pm 5\%$. Мелкосерийное производство в ЧССР.

3. «Полар» для измерения скорости коррозии в электролитах. $R_{\text{п}}$: 50—150 Ом; 8 поддиапазонов, $U_{\text{п}}=7$ мВ. Погрешность $\pm 5\%$, питание батарейное. По заказу в ЧССР.

4. ИРП-1 для измерения скорости коррозии. $R_{\text{п}}$: 50 Ом — 50 кОм, погрешность $\pm 2,5\%$. Выпуск по индивидуальным заказам в НРБ.

5. Р-5074 для измерения скорости коррозии металлов в кислых и нейтральных растворах электролитов. $R_{\text{п}}$: 5 Ом — 5 кОм, 3 поддиапазона, $U_{\text{п}}$ не более 10 мВ, основная относительная погрешность 5%, питание батарейное; компенсация сопротивления раствора и начальной э. д. с. поляризации. Готовится серийное производство в СССР.

Ряд приборов типа «Корратер» разных моделей выпускается в США Magna Corporation и фирмой Petrolite Instruments, в Англии такие приборы выпускает фирма Waverley Electronics, Ltd. Прибор «Корровит» выпускается во Франции фирмой Taccussel Electronique, в последнее время приборы для измерения поляризационного сопротивления выпускает Atel SRL, Италия. Некоторые сведения о параметрах этих приборов даны в работе [28].

Как следует из приведенного выше, метод поляризационного сопротивления имеет много ограничений. Однако, несмотря на эти ограничения, при правильном учете их, при проверке возможности и надежности его применения в конкретной системе, этот метод, как признается многими исследователями и как показывают приведенные ниже примеры, может быть с успехом использован в промышленности для определения относительных изменений скоростей коррозии.

Ввиду того, что на практике метод поляризационного сопротивления применяют часто одновременно с методом электрического сопротивления, что обеспечивает большую надежность получаемой информации, прежде чем перейти к примерам использования метода поляризационного сопротивления охарактеризуем метод электрического сопротивления.

2. МЕТОД ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Теоретические основы этого метода крайне просты. При коррозии образца в результате уменьшения площади поперечного сечения меняется его электрическое сопротивление. Изменение сопротивления и служит мерой количества прокорродировавшего металла, а отнесенное к определенному интервалу времени — мерой скорости коррозии. В отличие от метода поляризационного сопротивления он дает лишь усредненное значение скорости, однако возможность непрерывной записи зависимости сопротивления от времени позволяет относительно легко судить о внезапном изменении скорости коррозии. Большим преимуществом метода является то, что его можно использовать и в плохопроводящих жидких средах, и в парах.

Некоторые общие вопросы, связанные с применением этого метода, главным образом те ограничения, которые надо учитывать при его использовании, рассмотрены в работах [36—38]. Остановимся на некоторых из них.

Датчик в зондах для определения электрического сопротивления может быть сделан в виде проволоки, ленты, трубки. При выборе датчика важно учитывать условия, в которых ему предстоит работать — в неподвижной среде, в потоке, оценить степень агрессивности среды. При очень малых диаметрах зондов возможно влияние механической деформации на величину сопро-

тивления. Очень важно, учитывая все это, найти оптимальную толщину датчика — он должен быть достаточно надежен при эксплуатации и обладать хорошей чувствительностью. При изготовлении зондов большое значение имеют отсутствие дефектов у датчиков и надежность электрических контактов.

При измерениях существенным источником ошибок может быть непостоянство температуры. Как правило, в зонды для компенсации изменений сопротивления, связанных с изменением температуры, вводят два датчика — один находится в агрессивной среде, другой защищен от ее воздействия. (Чтобы исключить влияние различий в температурных коэффициентах сопротивления этих датчиков, рекомендуется изготавливать их из одного и того же металла). Измеряют изменение сопротивления корродирующего датчика по отношению к защищенному, чем исключают влияние температуры. Однако, при этом важно создать достаточно хороший теплообмен в системе, чтобы температуры защищенного и незащищенного датчиков были одинаковы. При очень быстрых изменениях температуры надежность такой компенсации уменьшается, так как датчик, изолированный от окружающей среды, может не успевать за изменениями температуры.

Образование на поверхности датчика проводящего слоя из продуктов коррозии может привести к заниженным значениям скоростей коррозии. Питтинги, трещины, межкристаллитная коррозия приводят к завышенным значениям скоростей. Резкое возрастание сопротивления датчика при отсутствии указаний на изменение каких-либо параметров системы может свидетельствовать о разрушениях такого рода.

При плохой теплопроводности среды ток, протекающий при измерении сопротивления, может вызвать нагрев, что также может привести к ошибочным результатам, особенно, если материал датчика обладает большим температурным коэффициентом сопротивления, например сталь [37].

Измерение изменения электрического сопротивления можно проводить вручную с помощью моста типа Уитстона или с помощью специальных приборов, позволяющих получать непосредственно изменения толщины образца. Прибор, выпускаемый в ЧССР [34, 39], «Коротест» имеет два диапазона изменения толщины от 0 до 60 и от 0 до 300 мкм. Приборы типа «Коррозометр» выпускаются Magna Corporation в США, Mag-naschem в Англии. Фирма Rohrbak Instruments, Ltd, недавно выпустила серию Коррозометров 4000 [40] и модель зондов 2400. Зонд представляет собой сварную цельнометаллическую конструкцию, что предотвращает от случайного попадания агрессивной среды. Датчик, сваренный в виде трубки, обеспечивает максимальную площадь, подвергающуюся коррозионному воздействию, что обеспечивает большую надежность измерений коррозии. Есть выход на компьютер, устройство, сигнализирующее о необходимости смены зонда, цифровой прибор, выдающий

значения скорости коррозии. Нестационарные зонды, выпускаемые Magna Corporation, работают до температуры 500° С и давлений порядка 70 атм, стационарные зонды — до 200 атм [7]. Magna Corporation выпускает также специальные программаторы [37], которые помогают последовательно измерять и записывать показания двенадцати зондов. Возможность автоматизации таких измерений и относительная простота использования электронно-вычислительных машин для обработки полученной информации являются преимуществами этого метода.

В работе [41] описан датчик с механическим уплотнением, пригодный для работы в хлорированных углеводородах, в которых разрушаются изолирующие и уплотняющие прокладки, применяемые в обычных датчиках.

3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ КОРРОЗИИ

В настоящее время накоплен определенный опыт применения методов поляризационного и электрического сопротивления для непрерывного контроля коррозии работающего оборудования.

В работе [42] приводятся примеры использования «Коррозометров» и «Корратеров» с соответствующими зондами в ряде областей промышленности. Так, «Коррозометр» использовался в колоннах для отделения метанола от воды. Исходная смесь обычно содержала некоторое количество неорганических кислот, которые нейтрализовали, добавляя щелочь. Через несколько месяцев эксплуатации колонны была обнаружена сильная коррозия в ее нижней части. Никаких аномалий в технологии за это время не наблюдалось. Были отмечены лишь некоторые неполадки в системе, контролирующей рН среды. Были введены зонды и с помощью прибора с автоматической записью контролировали скорость коррозии. Одновременно через каждые два часа контролировали рН смеси. Сопоставление данных однозначно показало, что возрастание скорости коррозии связано с уменьшением рН. За короткое время при минимальных затратах, улучшив систему контроля рН, снизили скорость коррозии до нормальных величин.

Компания, производящая графит, использовала «Коррозометр» для оценки непосредственно в условиях эксплуатации коррозионной устойчивости различных металлических материалов, которые могли бы быть применены в будущем для изготовления оборудования. Отмечается, что такой метод значительно сократил время испытаний по сравнению с весовым.

В специальную часть охлаждающего контура ядерного реактора в Англии вмонтированы зонды, позволяющие предот-

Скорости коррозии в промышленных охлаждающих водных системах [43]

вращать лишние потери металла при очистке теплообменника с помощью кислоты.

Для защиты от коррозии установок для десульфуризации нефти на нефтеочистительных заводах в период их остановки их заполняют азотом или попутным нефтяным газом. С помощью «Коррозометра» следят за тем, достаточна ли защита, чем предотвращают коррозию установки.

«Корратер» приблизительно в 90% случаев используется для определения скорости коррозии в охлаждающих системах с рециркулирующей водой и при заводнении нефтяных скважин при добыче нефти. Знание мгновенных скоростей коррозии позволяет регулировать введение ингибиторов в системы с охлаждающей водой и введение сульфита натрия, служащего для поглощения кислорода при заводнении скважин.

«Корратер» применялся для контроля за коррозией в скрубберах, содержащих взвесь известняка в воде и служащих для предотвращения загрязнения воздуха работающими на угле электростанциями.

На химических заводах этот прибор использовался для контроля коррозии в жидких средах, содержащих органические кислоты. Предварительные лабораторные опыты показали хорошую корреляцию получаемых данных с результатами, полученными весовым методом и с помощью «Коррозометра».

Большое применение «Корратер» находит в установках по обессоливанию воды.

Наблюдению за скоростью коррозии в системах с охлаждающей водой с использованием метода поляризационного сопротивления и подбору ингибиторов с помощью этого метода посвящена работа [43], в которой использовали зонды и измерительные приборы фирмы «Betz». Применение метода поляризационного сопротивления позволило существенно сократить время испытаний разных ингибиторов. Результаты для восьми промышленных систем с охлаждающей водой приведены в табл. 3. Там же даны результаты, полученные весовым методом. Авторы [43] делают вывод, что непрерывное измерение скорости коррозии с помощью поляризационного сопротивления является полезным и надежным методом контроля коррозии в системах с охлаждающей водой, позволяющим при минимальных затратах получать надежные результаты.

В работах [48, 49] сообщается об успешном применении прибора «Petrolite Pipeline Monitor» с зондом специальной конструкции (см. стр. 192) для непрерывного измерения коррозии в нефте- и газопроводах. Отмечается, что этот прибор отвечает всем требованиям для непрерывного контроля коррозии в нефте- и газопроводах и метод поляризационного сопротивления является наиболее пригодным для такого контроля.

В работе [37] указывается, что для большинства опасных в результате коррозионного износа мест на нефтеочистительном

Тип системы	Тип обработки	Параметры среды	Скорости коррозии мм/год		Интервал времени, месяцы
			взвешиваемые образцы	зонд поляризационного сопротивления	
Завод по получению гликоля	Хромотами	CrO_4^{2-} 8—12 млн. д. Ca 600 млн. д. (макс.) pH 8,5 (макс.)	0,05—0,15	0,02—0,23	12
Нефтеочистительный завод	»	CrO_4^{2-} 10—12 млн. д. Ca 600 млн. д. (макс.)	0,02—0,23	0,05—0,38	8
Нефтеочистительный	»	CrO_4^{2-} 10—15 млн. д. pH 7,5—8,0	0,02—0,07	0,02—0,07	9
Кондиционирование воздуха	Хромотами № 1	CrO_4^{2-} 80—120 млн. д. pH 6,5—7,5	0,02—0,05	0,02—0,10	8
То же	Хромотами № 2	CrO_4^{2-} 5—10 млн. д. pH 8,0—8,5	0,06—0,20	0,02—0,15	1,5
	Хромотами № 3	CrO_4^{2-} 45—50 млн. д. pH 6,5—7,5	0,01—0,02	0,02—0,05	7
Газовые холодильники	Нехромотами	Общее PO_4 8—10 млн. д. Щелочной металл 30—50 млн. д.	0,01—0,05	0,02—0,05	4
Холодное волоочение	»	Орто PO_4 2—4 млн. д. pH 7,5—8,0 Ca 300 млн. д. (макс.)	0,14—0,2	0,10—0,27	3
Испытание двигателя при остановке	»	Общее PO_4 6—10 млн. д. pH 6,5—7,5 смягчающий состав	0,15—0,18	0,12—0,25	6
Охлаждение печи	»	Общее PO_4 4—6 млн. д. pH 7,5—8,5 Ca 400 млн. д. (макс.)	0,15—0,25	0,10—0,23	4

заводе метод поляризационного сопротивления применять нельзя из-за низкой электропроводности среды. Более подходящим является метод электрического сопротивления. Сообщается, что для непрерывного контроля коррозии на установке для получения машинного масла применяется устройство, снабженное восемнадцатью зондами. Место каждого зонда было тщательно выбрано при взаимном согласии инженеров-технологов, коррозионистов и инженеров по эксплуатации. Шесть из этих зондов были вмонтированы в места, где не предполагалось быстрое изменение в скорости коррозии, поэтому измерения проводили вручную один раз в несколько дней. Остальные 12 зондов находились в более коррозионно-опасных местах и контролировались автоматически с помощью специального программатора (Magna 4901), который последовательно подсоединял эти зонды к измерительному прибору (Magna 4815), и двенадцатичеточного самописца. Отмечается, что это устройство прекрасно работает около двух лет.

В работе [44] сообщается о восьмилетнем опыте использования фирмой Du Pont методов поляризационного и электрического сопротивления для непрерывного контроля коррозии пилотных и промышленных установок. Предварительно были проведены опыты, в которых сравнивались результаты, даваемые весовым методом и методом поляризационного сопротивления. Испытывались преимущественно сплавы на основе железа и никеля в азотной, серной и соляной кислотах. Результаты свидетельствовали о прямой корреляции данных, полученных этими методами. Приведены схемы созданных приборов и зондов, позволяющих проводить измерения в широком интервале температур и давлений.

Использовались зонды, сделанные из углеродистой стали, ферритной и аустенитной сталей, инконели-600, монели, титана и тантала. Получаемые данные записывались вручную, самописцами, компьютерами, в некоторых случаях использовались приспособления, подающие сигнал тревоги.

Сделан вывод о том, что примененные методы позволили с достаточной чувствительностью регистрировать скорость коррозии работающих установок. Метод поляризационного сопротивления позволял с надежностью определять скорость коррозии ≤ 25 мкм/год. Чувствительность определения скорости коррозии методом электрического сопротивления зависит от соотношений таких величин, как скорость коррозии, время возможной эксплуатации зонда, период времени, необходимый для измерения. Благоприятная комбинация этих величин может позволить определить скорость коррозии в 250 мкм/год в течение нескольких часов.

Имеется несколько сообщений о применении методов поляризационного и электрического сопротивления на предприятиях фирмы Dow (США) [45—47]. Отмечается, что использование

этих методов может служить одновременно нескольким целям — контролировать коррозионные процессы, помогая выявить неполадки; контролировать качество продукции; проводить подбор материалов оборудования.

В работе [45] рассматривается некоторый воображаемый процесс (схема его приведена на рис. 2), в котором некоторый

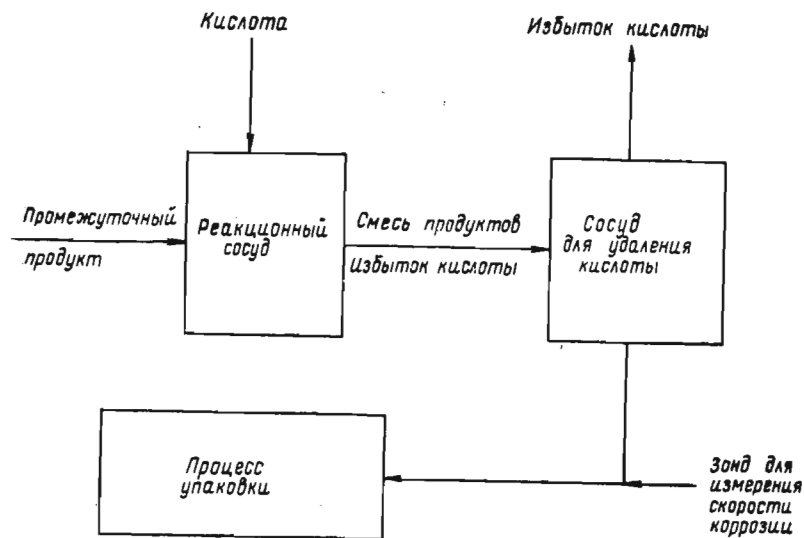


Рис. 2. Схема некоторого воображаемого процесса, иллюстрирующая возможности методов непрерывного контроля коррозии [45]

промежуточный продукт вступает в реакционном сосуде в реакцию с кислотой; образующийся продукт и избыток кислоты попадают в емкость для удаления кислоты, после чего полученный продукт идет на расфасовку. Коррозионный зонд, вмонтированный в линию после стадии удаления кислоты, может служить сразу нескольким целям. Он контролирует сам процесс — показывает, насколько эффективна стадия удаления кислоты. Он служит для контроля качества — указывает на загрязнение продукта кислотой. Он служит целям защиты оборудования, так как содержащий кислоту продукт приведет к коррозии оборудования. Он послужит и для выявления неисправностей в том случае, если будет получен продукт, вызывающий коррозию.

Приводятся примеры использования зондов электрического и поляризационного сопротивления на практике. Причем в работе [47] подчеркивается, что стоимость вмонтирования и эксплуатации таких зондов в установках с охлаждающей водой окупается в течение 6—12 мес. за счет снижения затрат на реактивы, идущие на обработку воды.

В [45] приводятся примеры выявления неисправностей с помощью методов поляризационного и электрического сопротивления. Так, в стальной трубе, через которую пропускали рассол (рН 11, температура 70°С) была отмечена сильная коррозия. Вмонтированный зонд для определения поляризационного сопротивления позволил установить, что скорость коррозии обычно низкая, но периодами, которые могут длиться от нескольких минут до нескольких часов, скорость коррозии резко возрастает. Попытки связать эти резкие изменения скорости коррозии с изменением переменных процесса ничего не дали. Наконец, удалось установить, что увеличение скорости коррозии происходит во время работы насоса. Наблюдение за работой последнего показало, что он опорожнял танк с конденсатом кислоты непосредственно в рассол без нейтрализации, что и приводило к увеличению скорости коррозии.

Другой пример, иллюстрирующий применение метода электрического сопротивления. Внезапно, по непонятной причине в осушителе начала происходить сильная коррозия. Лабораторные испытания в веществе, взятом из резервуара, питающего осушитель, показали нормальные значения скорости коррозии. Непосредственно перед осушителем был вмонтирован зонд. Он показал, что на фоне невысокой скорости коррозии, наблюдавшейся большую часть времени, происходят резкие подскоки коррозии до значительных величин. Было замечено, что по времени рост коррозии совпадал с нарушением вакуума в осушителе и низким уровнем жидкости в резервуаре, питающем осушитель. Причиной оказалось образование слоя воды поверх органического вещества. При низком уровне жидкости в резервуаре вода попадала в осушитель, нарушая вакуум и увеличивая агрессивность среды. Выявленная неисправность была устранена — поддерживали определенный минимальный уровень жидкости в резервуаре и периодически удаляли слой воды.

Приводятся и другие примеры, показывающие преимущества применения непрерывных методов контроля коррозии.

В работе [46] приведен пример применения методов непрерывного контроля для более правильного подбора материала, из которого изготовлено оборудование. Испытания пилотной установки, состоящей из пяти перегонных кубов, при непрерывном контроле коррозии показали, что только два из них необходимо изготовить из титана, а три — из стали 304, хотя при проектировании предполагалось изготовить все пять из титана.

В этой же работе отмечается, что лучшим примером использования коррозионных зондов для контроля за условиями процесса является применение их в скрубберах для поглощения хлора. На основании полученной зависимости скорости коррозии стали от рН и концентрации едкого натра, был налажен автоматический контроль за введением щелочи в скруббер. Отклонение от установленного режима, приводящее к росту коррозии, ре-

гистрировалось коррозионными зондами, и при превышении допустимой величины скорости коррозии подавался сигнал тревоги.

В работе [30] сообщается о возможности успешного применения метода поляризационного сопротивления в местах, требующих специальной защиты используемых измерительных приборов и удаления их на значительное расстояние, что может вызвать определенные помехи при измерении. Некоторая модификация используемых потенциостатов и применение раздельных проводов для наложения тока и измерения потенциала (к зонду подводится четыре провода) позволили устранить эти трудности.

Там же приведены примеры практического применения метода поляризационного сопротивления, в частности, при очистке поверхности теплообменника в автоклаве из низкоуглеродистой стали от ржавчины без прекращения работы установки. Очистка проводилась путем травления ингибированным горячим раствором соляной кислоты. Предварительные лабораторные опыты показали, что по мере накопления в растворе ионов трехвалентного железа за счет растворения ржавчины скорость коррозии стенок автоклава возрастала. Последнее было связано, с одной стороны, с взаимодействием ионов трехвалентного железа со сталью, приводящим к образованию ионов двухвалентного железа, окисляющихся в свою очередь до ионов трехвалентного железа и вновь реагирующих со сталью, с другой стороны, с образованием комплексов ионов трехвалентного железа с ингибитором, уменьшающим действие последнего. Контроль за скоростью коррозии позволял определять необходимость смены раствора и момент снятия ржавчины. Проведенное при этом сравнение скоростей коррозии, определенных методом поляризационного сопротивления и весовым методом, дало вполне удовлетворительное совпадение результатов.

Применение метода электрического сопротивления для наблюдения за агрессивностью атмосферы внутри упаковочной деревянной тары при складировании и транспортировке металлического оборудования описано в работе [50].

Некоторые сорта дерева, применяемые при изготовлении тары, выделяют при определенных температуре и влажности пары органических кислот (муравьиная, уксусная). Эти пары, проникая внутрь упаковки, вызывают интенсивную коррозию металлических изделий.

Применение специального зонда позволяло быстро и надежно определять состояние атмосферы внутри тары. Измерялось изменение сопротивления очень тонких цинковых покрытий, нанесенных на эластичные полимерные пленки. Такая конструкция позволяла располагать зонд непосредственно на поверхности металла, что обеспечивало равенство температур изделия и зонда, а следовательно, одинаковые условия конденсации влаги.

Отмечается высокая чувствительность такого зонда и хоро-

шее согласие полученных данных с результатами весового метода. Метод электрического сопротивления может быть также использован при разработке новых и улучшении имеющихся упаковочных материалов.

В работе [51] приводятся данные по применению метода поляризационного сопротивления для измерений скоростей коррозии в охлаждающих системах автомобиля. Специальная ячейка монтировалась в систему охлаждения мотора автомобиля. Она содержала 6 рабочих электродов из разных металлов, расположенных вокруг гладкого платинового электрода, служащего электродом сравнения. Корпус ячейки, изготовленный из нержавеющей стали, служил вспомогательным электродом. Испытывались чугуны, сплавы 65 Cu—35 Zn; 70 Pb—30 Sn и технический алюминий. Хладагентом служил 44%-ный раствор этиленгликоля с добавками ингибиторов. Измерения скорости коррозии проводились периодически в течение 7 мес., при общей протяженности пробега 11 300 км в условиях: 1) выключенного двигателя, 2) холостой работы двигателя, 3) скорости движения 48 км/ч, 4) скорости 96 км/ч. Температура менялась от температуры окружающей среды до 82°С, скорость потока охлаждающей жидкости от 0 до 2,2 л/с, давление от атмосферного до 0,96 атм. Все испытанные металлы показали аналогичные изменения в скоростях коррозии с изменением условий эксплуатации. Было установлено, что основное влияние на коррозию оказывает температура хладагента, независимо от того, работает ли мотор вхолостую или нет, и от того, какая скорость движения и скорость потока хладагента. При температуре 82°С скорость коррозии приблизительно в 5—6 раз больше, чем при температуре окружающей среды. Эти данные хорошо коррелировали с данными весовых испытаний.

При наблюдении за скоростью коррозии водяного насоса, изготовленного из алюминия, было обнаружено влияние скорости потока жидкости на коррозию алюминия, проявляющееся в непостоянстве скорости коррозии и увеличении ее с ростом скорости потока жидкости (от 0,8 до 1,8 л/с), что связывали с периодическим разрушением окисной пленки на алюминии в результате кавитации или эрозии.

Автор [51] делает вывод, что метод поляризационного сопротивления является быстрым и точным при определении высоких и низких скоростей коррозии автомобилей при эксплуатации их. Измерения не вносят нарушений в систему и дают уникальную информацию о влиянии времени и изменении условий работы на скорость коррозии.

Полезность использования метода поляризационного сопротивления отмечается также в работе [52], посвященной непрерывному контролю коррозии в охлаждающих системах Калифорнийской геотермальной электростанции. Для контроля применялся целый комплекс электрохимических методов — из-

мерение поляризационного сопротивления, потенциодинамическое снятие поляризационных кривых, изменения потенциала, а также метод электрического сопротивления и весовой метод. Была получена информация по влиянию добавок сульфата железа, который вводился для связывания сероводорода, присутствующего в парах гейзеров, на скорость коррозии, а также данные о состоянии разных металлов — условия их пассивации, склонность к питтинговой и щелевой коррозии. Для получения этой информации большое значение имел непрерывный контроль потенциала оборудования.

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ КОРРОЗИИ

В основе метода измерения потенциала с целью непрерывного контроля коррозии лежит использование зависимости между потенциалом коррозии металла (или сплава) и его коррозионным состоянием — активное растворение, пассивное состояние, питтингообразование, коррозионное растрескивание и др.

Коррозионная стойкость металлических конструктивных материалов определяется их способностью к пассивации и сохранению пассивного состояния во время эксплуатации. В работах [53—57] показано, что зависимость скорость растворения — потенциал является важнейшей характеристикой поведения металла в пассивирующих средах, дающей возможность определять границы устойчивости пассивного состояния и величину коррозионных потерь. График такой зависимости схематически приведен на рис. 3. В этих работах была доказана определяющая роль потенциала при переходе металла в пассивное состояние и поддержании его, независимо от того, устанавливается ли потенциал за счет наложения анодного тока извне или за счет присутствующих в растворе окислителей, в том числе и молекулярного кислорода. Пассивирующее действие кислорода нашло применение для защиты стали от коррозии в воде при высоких температурах [58].

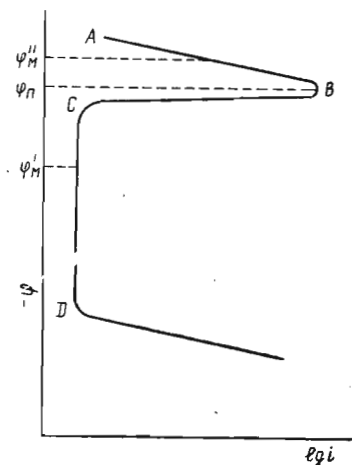


Рис. 3. Схематическая зависимость стационарной скорости растворения металла от потенциала:

AB — активное состояние; ϕ_p — потенциал пассивации; CD — пассивное состояние; ϕ_m — измеряемый потенциал электрода

Контроль потенциала отдельных узлов, деталей установок позволяет быстро определить переход металла, из которого они изготовлены, из устойчивого пассивного состояния в активное или к локальным коррозионным разрушениям, причем такой переход в ряде случаев может иметь место при относительно небольших изменениях потенциала, вызванных изменениями некоторых параметров процесса (температура, скорость потока веществ, изменение состава среды и др.). Изменение потенциала в свою очередь свидетельствует о нарушениях в условиях технологического процесса, т. е. помогает обнаруживать и устранять такие нарушения. Измерение потенциала может быть также использовано для дозирования вводимых в среду пассивирующих добавок.

В отличие от метода поляризационного сопротивления метод измерения потенциала применим и в окислительно-восстановительных системах и может также дать информацию, позволяющую предотвратить такие опасные виды коррозионных разрушений, как питтинговая и межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание.

Большим преимуществом метода является возможность измерять непосредственно потенциал самого оборудования, т. е. снимаются ограничения, связанные с использованием зондов, условия применения которых и свойства металла-образца не всегда тождественны реальным условиям работы оборудования. Преимуществом метода является и то, что в некоторых случаях можно использовать в качестве электрода сравнения определенные части самой установки.

Приборное оформление метода измерения потенциала и применение его относительно просты. К ограничениям при его использовании можно отнести необходимость наличия электропроводящей среды и подбор соответствующего электрода сравнения.

Указано [8], что для промышленного применения не требуются прецизионные электроды сравнения, в качестве таковых можно использовать платину, вольфрам и т. п. Применение таких электродов, по мнению автора [8], позволяет использовать вольтметры с более низким входным сопротивлением, что упрощает решение вопросов, связанных с экранированием измерительной аппаратуры, а в ряде случаев облегчает интерпретацию получаемых результатов. Последнее иллюстрируется следующим примером. Измерение потенциала применяли для контроля пассивного состояния нержавеющей стали. В качестве электрода сравнения использовалась платина. Пока сталь оставалась в пассивном состоянии, ее потенциал и потенциал платины определялись окислительно-восстановительными свойствами среды и разность потенциалов между ними оставалась близкой к нулю, хотя абсолютные значения потенциалов могли значительно меняться с изменением свойств среды. При переходе ста-

ли в активное состояние, когда ее потенциал определялся идущими коррозионными реакциями, наблюдалось резкое изменение разности потенциалов между платиной и сталью, что сразу указывало на нарушение пассивности.

При применении электрода сравнения, сохраняющего постоянство потенциала при изменении свойств среды, наблюдалось бы непрерывное изменение разности потенциалов между ним и нержавеющей сталью как при сохранении ею пассивного состояния, так и при его нарушении, что существенно затруднило бы интерпретацию получаемых данных.

В работах [36, 52] указывается на необходимость периодической проверки постоянства потенциала применяемых в промышленности электродов сравнения.

В работе [36] отмечается, что хотя непрерывный контроль потенциала успешно применяется в промышленности, в частности, для предотвращения коррозионного растрескивания и питтингообразования, однако публикаций по этому вопросу в литературе практически нет. Там же указывается, что для предупреждения о возможной опасности разрушения оборудования можно использовать метод контроля потенциала образца из материала, который по своей устойчивости к коррозии несколько хуже, чем тот, из которого изготовлено оборудование (нержавеющая сталь 304 по отношению к стали 316 или титан 130 — титан 260 (Ti — 0,2 Pd)). Смещение потенциала образца к опасным значениям будет служить предупреждением о возможном разрушении.

В работе [39] описан индикатор пассивного состояния «Даниель», разработанный в ЧССР и предназначенный для контроля потенциала промышленного оборудования. Приведена блок-схема прибора. Измеряемый относительно электрода сравнения потенциал (φ_m) сравнивается с заданным значением, отвечающим потенциалу пассивации φ_p (см. рис. 3). При $\varphi_m - \varphi_p > 0$ ($\varphi_m = \varphi_m'$) металл находится в пассивном состоянии, когда $\varphi_m - \varphi_p$ меньше нуля ($\varphi_m = \varphi_m''$), подается сигнал о переходе металла в активное состояние.

Прибор, предназначенный для контроля потенциала химической аппаратуры, описан в работе [59]. Датчик этого прибора может быть установлен на аппарате, находящемся как в цеховых условиях, так и на открытом воздухе, а также во взрывоопасной атмосфере. Он работает при давлениях в аппарате до 6 атм, температурах до 100°С, при температуре окружающего воздуха от -30 до 0°С или до 50°С (в зависимости от типа электрода). Описан специальный сульфатно-ртутный электрод, который можно использовать наряду с серийными каломельным и хлорсеребряным электродами.

В работе [60] рассмотрены некоторые примеры использования измерения потенциала оборудования для уменьшения коррозионных разрушений в химических производствах. Контроль по-

тенциала позволял за счет изменений свойств среды поддерживать пассивное состояние. Описан измерительный зонд, который давал возможность определять потенциал оборудования, окислительно-восстановительный потенциал системы и потенциал некоторого образца. Последний может быть изготовлен из любого металла или из того же, что и само оборудование. В качестве электрода сравнения в зонде служил хлорсеребряный электрод.

В первом примере рассматривается коррозия теплообменника для отработанной воды, содержащей муравьиную кислоту, при 150° С. Скорость коррозии при этом была 1 мм/год, и теплообменник служил всего два года. При введении в воду кислорода потенциал стали, из которой был изготовлен теплообменник, смещался в область пассивации и скорость коррозии падала до ~0,01 мм/год. Непрерывный контроль потенциала позволял регулировать подачу воздуха.

В другом примере (стальная дистилляционная колонна) описан контроль за окислительно-восстановительным потенциалом системы и поддержание его при значениях, предотвращающих питтинговую коррозию и коррозионное растрескивание. Регулирование окислительно-восстановительного потенциала проводилось путем поддержания рН среды при определенных значениях.

Третий пример — установка, состоящая из стальных теплообменника, насоса и трубопроводов; среда — 10%-ный раствор едкого натра, содержащий более 15% органических веществ и большое количество (разное) карбоната и сульфида натрия, при температуре 110° С. Контроль потенциала системы показал, что нарушение пассивного состояния, приводившее к эрозионной коррозии, связано с повышением концентрации солей в растворе. Понижение концентрации солей вновь переводило потенциал в область пассивации. На основе непрерывного измерения потенциала установки была сконструирована автоматическая работающая система, поддерживающая постоянную концентрацию солей. При смещении потенциала к более отрицательным значениям автоматически подавалась вода, раствор разбавлялся и потенциал принимал прежнее значение.

Автор [60] отмечает, что большим преимуществом метода непрерывного контроля потенциала является возможность определять начало коррозионных разрушений. При применении его следует учитывать: возможность его использования только в электропроводящих средах; необходимость измерять потенциал в местах с наиболее жесткими условиями эксплуатации; имеющиеся зонды позволяли проводить измерения в водных растворах до температуры 220° С. Для более высоких температур следует применять в зондах другие материалы.

Мы остановились более подробно на электрохимических методах и на методе электрического сопротивления, так как применение их для непрерывного контроля коррозионных процессов в действующих установках началось сравнительно недавно.

К числу более традиционных методов следует отнести испытания различных образцов, использование ультразвуковых методов для определения толщины стенок аппаратуры.

5. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦА

Испытания образцов позволяют получать разнообразную информацию о коррозионных процессах: по убыли массы образца можно судить о скорости коррозии, фрактографическое исследование дает информацию о характере коррозии, испытания напряженных образцов дают данные об устойчивости к коррозионному растрескиванию под напряжением и т. д. Следует отметить, что испытания образцов применяют на всех стадиях коррозионного контроля: в предварительных испытаниях, необходимых для подбора соответствующего материала, для наблюдений за коррозией работающего оборудования, для контроля за возможными изменениями в условиях процесса, с их помощью получают данные, позволяющие определять дату остановки предприятия для ремонта или замены оборудования. Недостатком этого метода при определении скоростей коррозии является то, что он дает лишь усредненные значения и не позволяет регистрировать кратковременные изменения в скоростях коррозии. В работе [5] отмечается, что для получения этим методом надежных данных нужно большое число измерений (статистика), что требует работы многих людей в течение длительного времени и делает такие испытания дорогостоящими.

В работе [61] детально рассмотрены возможности этого метода на разных стадиях коррозионного контроля, в том числе для непрерывного контроля коррозии работающего оборудования. Указывается, что для получения надежных данных большое значение имеет правильное размещение образцов. Описываются различные приспособления для ввода образцов и специальные устройства для их крепления. Приводятся требования к размерам образцов, подготовке их поверхности, маркировке, транспортировке готовых образцов, обработке их после испытаний.

В работе [62] описывается устройство для контроля коррозионных процессов в оборудовании, работающем под давлением, с помощью введения во внутреннюю полость оборудования образцов-свидетелей под напряжением растяжения. Образцы можно извлекать из установки, не нарушая процесс.

6. ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ МЕТАЛЛА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ КОРРОЗИИ

При наблюдениях за коррозионными процессами с помощью ультразвуковых методов наибольшее распространение находят ультразвуковые толщинометры, позволяющие определять измене-

ния толщины стенок оборудования во время его эксплуатации. Использование этих приборов основано на методе импульс — эхо, при котором через испытываемый материал пропускается узкий пучок звуковых волн высокой частоты и регистрируются отраженные от противоположной стенки волны. По времени прохождения звука через толщину металла, зная скорость его в данном металле, можно оценить толщину. Ультразвуковые волны при этом посылаются короткими импульсами с интервалами, зависящими от толщины материала. Основным узлом любого прибора для измерений с помощью ультразвука является пьезоэлектрический датчик, превращающий импульсы электрической энергии в ультразвуковые и наоборот. Функции посылы и приема ультразвуковых волн могут быть совмещены в одном зонде и в одном кристалле пьезоэлектрика, в одном зонде и сдвоенных кристаллах или в двух зондах, в которых кристаллы отделены звуковым барьером. Выдаваемые пьезоэлектриком электрические импульсы могут при соответствующем усилении подаваться на экран осциллографа или на специальное регистрирующее устройство.

Ультразвуковой метод используется относительно давно, однако при применении его в промышленных условиях возникает ряд проблем. Большое значение имеет подготовка поверхности измеряемого объекта, ее чистота, что связано с различными скоростями прохождения звука в разных материалах. Так, например, накопившаяся на поверхности стального изделия в результате длительной эксплуатации краска может исказить результаты и показать значительно большую толщину стали, так как скорость звука в стали приблизительно в два раза больше, чем в краске. Поверхности, ограничивающие измеряемую толщину, должны быть параллельны. При высоких температурах требуется специальная защита датчика, снижающая его чувствительность. Непрерывное наблюдение на промышленных установках затруднено, так как при длительном использовании и особенно при повышенных температурах теряют чувствительность пьезоэлектрические датчики. При наличии питтинга получают усредненные величины между толщиной стенки и глубиной питтинга. Необходимость получения статистических данных делает измерения относительно длительными и позволяет получать лишь усредненные данные по изменению толщины стенок.

В работе [63] описаны ультразвуковые толщиномеры, выпускаемые в разных странах. Некоторые параметры этих приборов приведены в табл. 4. В работе указывается, что толщиномеры первых четырех типов успешно эксплуатируются на нефтеперерабатывающих заводах. Отмечается, что основным недостатком прибора «Кварц-6» является малый диапазон рабочих температур датчиков. Датчик РСТ-5,0, который имеет преломляющую призму из плавленого кварца, позволяет работать в интервале температур от —50 до 600°С. Вопросы повышения чувствитель-

Таблица 4

Ультразвуковые импульсные толщиномеры, рекомендуемые для использования на заводах нефтехимпереработки [63]

Прибор	Фирма — изготовитель, страна	Год разработки	Диапазон измерения толщины, мм	Погрешность измерения, мм	Температурный диапазон, °С		Тип индикатора
					окружающего воздуха	контролируемой поверхности	
«Кварц-6»	«Электро-точприбор» СССР	1970	2—10 2—25 2—50	$\pm 0,1$ $\pm 0,25$ $\pm 0,5$	от —10 до +40	от —10 до +40, при комплектации датчиками РСТ-5,0 от —50 до +600	Стрелочный
«Korrometr»	ФРГ	1969	1,7—15,0 8,0—60,0	$\pm 0,1$ $\pm 0,3$	от —10 до +40	от —10 до +500	»
DM-1	ФРГ	1971	1,7—30,0	$\pm 0,1$	от —10 до +40	от —10 до +500	Цифровой
1806-AM	«Dawe Inst» Англия	—	1,3—30 2,5—60	$\pm 0,15$ $\pm 0,25$	от —10 до +60	от —50 до +200	Стрелочный
NDT-110	«Nortec» США	—	1,2—50,0	$\pm 0,1\%$ от измеряемой толщины	—	—	»
«Кварц-14»	«Электро-точприбор» СССР	1975 серийный выпуск с 1976	1,2—99,9	$\pm 0,2$ (в диапазоне 1,2—10) $\pm 0,1 + 0,01 dx$ (в диапазоне 10—99,9)	от —30 до +50	от —30 до +600	Цифровой

ности метода, устранения ограничений, связанных с подготовкой поверхности, увеличением температурного интервала работы рассматриваются в работах [63—65].

В работе [66] приводятся примеры использования ультразвукового метода на нефтеочистительных и химических заводах. Измерение толщины стенок проводилось у находящихся под давлением резервуаров и трубопроводов, преимущественно в местах, где происходило изменение скорости движения жидкости, например, изгибы труб или Т-образное соединение их. На нефтеперерабатывающем заводе производительностью 17 000 т/день каждые 3 года контролировалась толщина стенок в 500 точках. Контроль проводился в постоянных местах, что позволило оценивать скорость коррозии. Ввиду того, что для измерений необходим надежный контакт зонда с чистой поверхностью металла, контролируемые места защищались от атмосферной коррозии.

О применении ультразвуковых толщиномеров для наблюдения за износом оборудования на нефтеочистительных заводах сообщается и в работе [67]. Указывается, что при использовании в качестве связующего в зондах специальных силиконовых масел их можно применять на горячих участках. При этом при температурах до 200°С можно пренебречь изменением скорости звука с температурой. При хорошем знании производства в течение дня можно проконтролировать от 30 до 40 резервуаров и теплообменников в среднем в 10 точках. Измерения на трубопроводах требуют большего времени. До использования этого метода раз в 1—2 года останавливали производство, при этом в 1976 году (завод в Дуйсбурге) каждый день простоя завода производительностью 5000 т нефти в день стоил 65 000 марок. Указывается, что на нефтеочистительных заводах с 400—500 котлами под давлением и соответствующим количеством трубопроводов нужно контролировать толщину стенок приблизительно в 20 000 точках. На больших заводах — от 50 000 до 100 000. Отсюда вытекает необходимость применения компьютеров. В статье подчеркивается экономическая выгода от применения ультразвукового метода наблюдения.

В работе [37] также рассматривается применение ультразвукового метода для наблюдения за износом оборудования на нефтеочистительных заводах. Измеряются толщины от 5 до 75 мм оборудования, работающего в интервале температур от 120 до 550°С. Достигают точности измерений: при температурах до 200°С — 0,3 мм, 200—350°С — 0,4 мм, 350°С и выше — 0,5 мм. Автор [37] отмечает, что такая точность недостаточна для оценки скорости коррозии. Кроме того, полученные данные с надежностью можно использовать только для данного места и времени.

В работе [68] сообщается о том, что, согласно подсчетам военно-морского ведомства США, можно сэкономить приблизительно 6000 долл. на каждый котел на судне, используя ультра-

звуковой метод контроля. Таких котлов имеется от 2 до 8 на бортах около 400 судов, так что общее уменьшение затрат должно быть миллионы долларов. Основная причина разрушения котлов — воздействие на внешние поверхности труб в теплообменниках воды и серной кислоты, образующейся при сгорании серусодержащего топлива. Из-за конструкции котла доступ к этим поверхностям затруднен и для проверки труб обычно вырезали часть трубы, проверяли ее, если требовалось, то вырезали еще один участок трубы. На все это требовалось 30 дней. Кроме длительности и больших затрат рабочей силы недостатком такого метода было то, что он не давал надежных результатов, так как экстраполировалось состояние одной трубы на все остальные.

Сконструированные специальные датчики, вводимые внутрь трубы и прижимаемые с помощью специального пружинного приспособления к ее поверхности, позволяли с большой точностью определять толщины труб. После двухлетней проверки этот метод был принят как стандартный в морском флоте США.

В работе [69] описан положительный опыт применения ультразвукового толщиномера «Кварц-6» для определения степени износа внутренних поверхностей пульпопроводов для гидравлической транспортировки золы и шлака на электростанциях Иркутской энергосистемы. Отмечается высокая эффективность применения ультразвукового метода, обеспечивающего контроль 3—4 км труб за смену. Трубы контролировались на ремонтирующихся и действующих пульпопроводах. Жидкость, находящаяся в пульпопроводе, не мешала измерениям.

Примеры эффективного использования ультразвукового метода для контроля коррозионного износа оборудования химических производств, приводящего к снижению эксплуатационных расходов, даны в работе [70]. Метод использовался для определения мест разрушений в восьми реакторах для получения полистирола. Знание мест разрушения уменьшило время простоя, количество замененных труб, объем сварочных работ. В другом примере рассмотрено определение мест разрушения в трубопроводах из углеродистой стали для циркуляции воды. Было установлено, что прямые участки труб не корродируют, разрушение происходит в результате эрозии лишь в местах, где большая скорость течения воды. Замена труб только в этих местах на износостойкую сталь значительно увеличила время эксплуатации трубопроводов при минимальных затратах.

Возможности и преимущества ультразвукового контроля степени коррозионного поражения корпусов и отдельных узлов пылеулавливающих электрофильтров, применяемых в цементной промышленности, рассмотрены в работе [71]. Применены эхонимпульсный прибор переносного типа УЗИТ-1, рассчитанный на непрерывную работу при температуре окружающего воздуха от —10 до +40°С и температуре объекта от 0 до 60°С.

7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ КОРРОЗИИ

Мы рассмотрели некоторые, наиболее часто применяемые методы непрерывного контроля коррозии работающего оборудования. Однако, естественно, ими далеко не исчерпываются возможные методы такого контроля. Так, например, в работе [72] описан метод контроля коррозионного износа оборудования, который в течение последних двадцати пяти лет использовался в химической и нефтехимической промышленности, в основном в США, для контроля коррозии внутренних стенок трубопроводов.

В стенке подлежащего контролю оборудования высверливается небольшое углубление (с наружной стороны) с определенной толщиной дна. Через некоторое время это дно разрушается за счет коррозии, на что указывает начинающаяся утечка газа или жидкости. Зная время, за которое прокорродировало доннышко углубления, толщину доннышка и общую толщину стенки, оценивают время, в течение которого можно безопасно эксплуатировать оборудование. Затем отверстие заделывается.

Применяют также «градуированные» высверленные углубления, позволяющие определять истинную скорость коррозии. В этом случае высверливают группы углублений с разными толщинами дна. После того, как прокорродировало дно у самого глубокого углубления, определяют время до разрушения следующего, близкого к нему по толщине дна, и, зная его толщину, рассчитывают скорость коррозии. Автор [72] отмечает, что метод дает надежный контроль, однако требуется высверливание с большой тщательностью очень большого числа таких углублений, а при образовании утечек — соответственно заделывание их. Метод имеет и другие ограничения, в том числе опасность, которая может возникнуть при утечке из образовавшегося отверстия легко воспламеняющихся жидкостей или газов. Как отмечено в работе [4], по последней причине этот метод становится менее популярным.

В нефтяной и газовой промышленности находит применение метод водородных зондов. Мерой скорости коррозии является скорость выделения водорода. Количество выделяющегося водорода определяется или по увеличению давления в датчике, или по количеству электричества, идущего на ионизацию выделяющегося водорода, проникающего через металлическую мембрану в электрохимическую ячейку. Недостаток метода в том, что получающиеся данные о скорости выделения водорода трудно привести к абсолютным скоростям коррозионного разрушения оборудования. Метод дает ценную информацию о системах, в которых возможно вызванное водородом коррозионное растрескивание под напряжением или есть опасность водородного охрупчивания [5].

В работе [73] описывается применение водородного зонда для непрерывного наблюдения за коррозией оборудования неф-

тяных и газовых скважин. Одновременно использовались весовые образцы. Несмотря на отмеченную полезность применения водородных зондов, не было обнаружено корреляции между результатами, полученными этими методами. Наблюдали лишь, что в тех скважинах, где было большее выделение водорода, была и более высокая скорость коррозии образцов. Авторы [73] отмечают, что более надежный контроль коррозии должен основываться на использовании одновременно нескольких методов.

Описание электронного водородного датчика и его применение даны в работе [74].

Новый метод наблюдения за высокотемпературной коррозией, эрозией и образованием нагара описан в работе [75]. Метод основан на изменении резонансной частоты вибрирующего материала с изменением массы, размера и свойств поверхностного слоя.

Скорость изменения резонансной частоты характеризует скорости процессов коррозии, эрозии или образования осадков. Описывается устройство, которое может служить прототипом соответствующего датчика для непрерывного контроля за работающим оборудованием. Пригодность метода продемонстрирована на примере осаждения тонкого слоя угля (толщина слоя порядка 35 мкм приводила к изменению резонансной частоты на 4,4 Гц, что при точности измерений $\pm 0,1$ Гц свидетельствует о возможности измерения очень малых количеств осажденного вещества), высокотемпературной коррозии (980°С) трех сплавов на основе никеля, электролитического осаждения никеля.

В работе [76] описан метод, позволяющий контролировать степень коррозии стальной аппаратуры железобетонных конструкций, основанный на различии ферромагнитных свойств стали и продуктов ее коррозии. Указывается, что созданные измерительные приборы применимы для массового испытания железобетонных конструкций.

В последние годы появились сообщения об использовании лазерного излучения для непрерывного контроля коррозии. Так, в [77—79] сообщается об устройстве, позволяющем осуществлять дистанционный контроль коррозионного состояния атомных реакторов, стальных конструкций, работающих в агрессивных средах и при высоком уровне радиации, основанном на разной отражательной способности чистой и покрытой окислами поверхности стали.

Из электрохимических методов наблюдения за коррозией, которые в перспективе могут быть использованы и в промышленных установках, следует остановиться на методе, основанном на измерении импеданса электрода. Этому вопросу посвящена работа [80]. В ней отмечается, что теоретические результаты и достижения последних лет в разработке приборов позволяют использовать этот метод в лабораторной практике и создать упро-

щенные и более дешевые приборы, которые могут быть использованы для наблюдения за коррозией в промышленных установках. Для расчета скорости коррозии используется уравнение, аналогичное уравнению (2), но вместо величины поляризационного сопротивления R_p берется величина R_e — составляющая импеданса, отвечающая сопротивлению переноса заряда. Применение этого метода может снять некоторые ограничения, связанные с методом поляризационного сопротивления. Указывается, что надежность применения его была проверена на ряде систем: нержавеющая сталь, медь, никель и сплавы на основе железа в водных растворах электролитов, морской воде, ингибированных растворах, неводных средах, в органических и неорганических средах, в высокотемпературных расплавах электролитов и др. Было установлено, что этот метод пригоден при низкой электропроводности среды, при наличии пленок на металле, при малых скоростях коррозии, т. е. в тех случаях, когда метод поляризационного сопротивления может дать ошибочные результаты.

Несомненно, что возможности применения имеющихся методов непрерывного контроля коррозии далеко не исчерпаны приведенными выше примерами. В частности, не рассмотрены примеры использования такого распространенного в заводской практике метода контроля коррозии, как анализ технологических сред на содержание продуктов коррозии. Не вызывает также сомнения, что далеко не все применяемые на практике методы и примеры их использования описаны в литературе. Нам представляется, что даже на основе приведенного материала можно сделать вывод о необходимости более широкого использования имеющихся и разработки новых методов непрерывного контроля коррозии работающего оборудования. Полезность их применения не вызывает сомнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. On Line Surveillance and Monitoring of Process Plant. 1977, London, A Symposium held 26—28 September 1977.
2. Britton C. F. «Process Eng.», 1974, Nov., 97, 99.
3. Britton C. F. «Anti-Corr. Meth. and Mater.», 1975, 22, № 6, 9—11.
4. Britton C. F. In [1], Rept. № 28.
5. Harrell J. B. «Chem. Eng. Progress», 1978, 34, № 3, 57—61.
6. Palmer J. D. «Canad. Chem. Process», 1976, 60, № 6, 21—22, 24—26, 28, 30.
7. Rak G. R. «Chem. Eng. Progress», 1978, 34, № 3, 46—51.
8. Hines J. G. In [1], Rept. № 26.
9. Stern M., Geary A. L. «J. Electrochem. Soc.», 1957, 104, 56—63.
10. Mansfeld F. Advances in Corrosion Science and Technology. V. 6. Eds M. G. Fontana, R. W. Staehle. N.-Y.—L., Plenum Press, 1976, p. 163—262.
11. Stern M. «Corrosion» (USA), 1958, 14, 440t.
12. Антропов Л. И., Герасименко М. А., Герасименко Ю. С. «Защита металлов», 1966, 2, № 2, 115—121.
13. Oldham K. B., Mansfeld F. «Corrosion» (USA), 1971, 27, 434.
14. Mansfeld F. «Corrosion» (USA), 1974, 30, 92.
15. Bandy R., Jones D. A. «Corrosion» (USA), 1976, 32, № 4, 126—134.

16. Callow L. M., Richardson J. A., Dawson J. L. «Brit. Corr. J.», 1976, 11, № 3, 132—139.
17. Поляков С. Г., Долбин П. П., Кузнецов В. А. «Защита металлов», 1978, 14, № 1, 36—41.
18. Stern M., Weisert E. D. «Proc. ASTM», 1959, 59, 1280.
19. Le Roy R. L. «Corrosion» (USA), 1975, 31, № 5, 173—177.
20. Prazak M. «Werkst. und Korros.», 1974, 25, № 2, 104—112.
21. Hausler R. H. «Corrosion» (USA), 1977, 33, № 4, 117—128.
22. Heitz E., Schwenk W. «Brit. Corr. J.», 1976, 11, № 2, 74—77.
23. Mansfeld F., Oldham K. B. «Corros. Sci.», 1971, 11, 787.
24. Indig M. E., Groot C. «Corrosion» (USA), 1969, 25, 455.
25. Feitler H. «Mater. Prot.», 1970, 9, № 10, 37—41.
26. Farina C. A., Olivani F., Faita G. In [1], Rept. № 13.
27. Mansfeld F. «Corrosion» (USA), 1976, 32, № 4, 143—146.
28. Moreland P. J., Rowland J. C. «Brit. Corr. J.», 1977, 12, № 2, 72—79.
29. Rowland J. C., Moreland P. J. In [1], Rept. № 10.
30. Cowley L. E., Wilde L. E. In [1], Rept. № 19.
31. Barnartt S. «Corrosion» (USA), 1975, 31, № 5, 164—168.
32. Callow L. M., Richardson J. A., Dawson J. L. «Brit. Corr. J.», 1976, 11, № 3, 123—131.
33. Кузнецов В. А., Поляков С. Г., Котлов Ю. Г., Герасименко Ю. С., Алтшулер М. А. Деп. в ЦНИИТЭнефтехим. 25 марта 1977 г. № 11д—414.
34. «Защита металлов», 1978, 14, № 3, 376.
35. Антропов Л. И., Бабаенков В. М., Будницкая Е. А., Герасименко Ю. С., Герасименко М. А., Король И. А. «Защита металлов», 1976, 12, № 2, 234—238.
36. Moreland P. J. In [1], Rept. № 11.
37. Wilkinson L. In [1], Rept. № 18.
38. «Chem.-Anlag.+Verfahren», 1975, № 9, 94, 99—100, 102, 104, 106.
39. Bartoniček R., Macháček M., Prušek J. «Chem. Technik», 1970, 22, № 10, 616—620.
40. «Anti-Corros. Meth. and Mater.», 1978, 25, № 6, 5.
41. Smith F. In [1], Rept. № 22.
42. Britton C. F. «Anti-corros. Meth. and Mater.», 1976, 23, № 4, 11, 13—15, 23.
43. Carter D. A., Weistuch A., Maguire W. F. «Mater. Perform.», 1974, 13, № 8, 16—19.
44. Frenk J. P., Stutheit J. S. «Mater Perform.», 1977, 16, № 3, 13—15.
45. Liening E. L. «Mater. Perform.», 1977, 16, № 9, 39—41.
46. Macki J. M. «Mater. Perform.», 1977, 16, № 1, 17—19.
47. Arnold C. G. «Chem. Eng. Progress», 1978, 34, № 3, 43—46.
48. Scott M. E. «Mater. Perform.», 1977, 16, № 1, 9—13.
49. French P. E., Eaton P. E. «Mater. Perform.», 1978, 17, № 7, 13—18.
50. Cervený L., Kučera L. «Verpackung» (DDR), 1975, 16, № 6, 195—196.
51. Walker M. S. «Mater. Perform.», 1974, 13, № 7, 37—41.
52. Hanok J. A., Nekoksa G. «Mater. Perform.», 1976, 15, № 7, 33—37.
53. Бунэ Н. Я., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1956, 111, 1050—1053.
54. Колотыркин Я. М., Княжева В. М. «Ж. физ. химии», 1956, 30, № 9, 1990—2002.
55. Колотыркин Я. М., Княжева В. М., Бунэ Н. Я. Тр. 4-го совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 594—602.
56. Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М., Смирнова Н. К. «Докл. АН СССР», 1958, 120, 845—848.
57. Бунэ Н. Я., Колотыркин Я. М. «Ж. физ. химии», 1961, 35, № 7, 1543—1549.
58. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Петров П. С., Смирнова Н. К., Вязанкин Л. М. Сб.: «Коррозия реакторных материалов». М., Атомиздат, 1960, с. 29—44.
59. Алхазивили Т. М., Долидзе В. А., Калитчев Р. К., Даниэлян Л. А., Ма-

- каров В. А., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1972, 8, № 6, 742—744.
60. Scherner D. «Chem.-Ing.-Tech.», 1978, 50, № 9, 690—693.
61. Dawson J. L., Gearey D. In [1], Rept. № 12.
62. Куделин Ю. И., Альтшулер Б. Н., Стурейко О. Г., Легезин Н. Е. Сб.: «Промысл. и заводск. обработка природного газа». М., 1976, с. 58—62.
63. Нечаев Ю. А., Горячева П. А., Симоненко В. Г. «Эксплуатация, модерниз. и ремонт оборудования в нефтеперераб. и нетехим. пром-сти. Научно-техн. реф. сб.», 1977, № 5, 5—9.
64. Brooke C. «Anti-Corros. Meth. and Mater.», 1978, 25, № 6, 8—10.
65. «Anti-Corros. Meth. and Mater.», 1978, 25, № 6, 5—7.
66. Edwards G. «Anti-Corros. Meth. and Mater.», 1978, 25, № 6, 11—15.
67. «Instandhaltung», 1977, № 6, 16—18.
68. «Chem. Process.» (USA), 1977, 40, № 14, 78.
69. Изосимов Л. Д., Мишагин В. А., Полонский И. Х. «Электрич. станции», 1975, № 2, 80—81.
70. Urban R. M., Serenko J. S., Gaines A. I. «Chem. Process.» (USA), 1976, 39, № 6, 122.
71. Лингер И. Н., Корнеев С. И. «Цемент», 1975, № 9, 12.
72. Mottram R. A. In [1], Rept № 15.
73. Fincher D. R., Nesile A. C., Marr J. J. «Mater. Perform.», 1976, 15, № 1, 34—40.
74. Radd F. J., Oertle D. H. «Mater. Perform.», 1977, 16, № 10, 12—16.
75. Hancock P., Clifton T. E. In [1], Rept. № 29.
76. Барташевич А. А., Френкель Л. Я., Бабицкий В. В. «Бетон и железобетон», 1974, № 12, 36—38.
77. Tozer B. A. «Phys. Technol.», 1975, № 6, 251—257.
78. «World Constr.», 1977, 30, № 12, 33.
79. «Nucl. Eng. Int.», 1978, 23, № 266, 28—29.
80. Dawson J. L., Callow L. W., Hladky K., Richardson J. A. In [1], Rept. № 33.

СОДЕРЖАНИЕ

Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович, А. И. Касперович: Использование кислорода для защиты конструкционных металлических материалов от коррозии в водных средах	
1. Введение	3
2. Теоретические основы метода кислородной защиты	4
2.1. Самопассивация как способ повышения коррозионной стойкости металла	6
2.2. О влиянии различных факторов на основную характеристику коррозионного поведения металла	8
2.3. О влиянии окислителей на коррозионное поведение металлов	10
2.4. Роль окислителей как простых деполаризаторов при коррозии металлов	12
2.5. О возможном влиянии окислителей на кинетику собственно анодной реакции ионизации металла	16
3. Экспериментальное обоснование метода защиты металлов от коррозии с помощью кислорода	20
3.1. Зависимость пассивирующей способности кислорода от содержания хрома в сплавах Fe—Cr	20
3.2. Зависимость пассивирующей способности кислорода от температуры	22
3.3. Зависимость пассивирующей способности кислорода от состава раствора	23
4. Применение метода кислородной защиты для борьбы с коррозией в энергетике	25
4.1. Конструктивные особенности энергетических установок, определяющие требования к их коррозионной стойкости	26
4.2. Водно-химические режимы и нормирование качества воды циркуляционных контуров атомных электростанций	28
4.3. Водно-химические режимы и нормирование качества воды тепловых электростанций	34
4.4. Нейтральный водно-химический режим с дозировкой кислорода (или перекиси водорода)	36
5. Перспективность водных режимов с дозированием окислителей	45
Литература	47
О. В. Каспарова, Я. М. Колотыркин. Влияние дефектов кристаллической решетки на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов	
1. Введение	51
2. Дефекты кристаллического строения металлов и сплавов и их свойства	52
2.1. Точечные дефекты	52
2.2. Линейные дефекты	55
2.3. Поверхностные дефекты	60
3. Влияние тонкой структуры металлов и сплавов на их коррозионно-электрохимическое поведение	69
3.1. Дефекты кристаллической решетки и электрохимическая гетерогенность поверхности	70
3.2. Структура металлов и сплавов и их адсорбционная активность	76
3.3. Влияние деформации на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов	82

4. Заключение	93
Литература	94
А. Н. Чемоданов, Я. М. Колотыркин. Радиометрический метод исследования коррозионных процессов	
1. Введение	102
2. Общие вопросы применения РМ	104
2.1. Принцип метода	104
2.2. Выбор радиоактивной метки	105
2.3. Способы введения радиоактивной метки в образец	108
2.4. Метод чужеродной метки. Опытная проверка	112
2.5. Экспериментальные методики и аппаратура	113
2.6. Чувствительность и точность радиометрических измерений. Радиационные эффекты	118
3. Использование метода	121
3.1. Определение низких скоростей растворения. Индивидуальные металлы, карбиды, металлоокисные электроды	121
3.2. Измерение скорости растворения при наличии обратного процесса. Стадийный механизм растворения металлов. «Каталитический» механизм коррозии. Токи обмена	125
3.3. Выявление закономерностей аномального растворения металлов	131
3.4. Исследование процессов пассивации и растворения металлов в пассивном состоянии	132
3.5. Измерение парциальных скоростей растворения компонентов сплавов. Селективное растворение сплавов	133
3.6. Метод чужеродной метки. Теоретические предпосылки	142
4. Другие радионуклидные методы	145
5. Заключение	149
Литература	150
Р. Х. Бурштейн. О работе выхода электрона как характеристике взаимодействия металла со средой	155
1. Граница раздела газ/твердое тело	158
1.1. Хемосорбция кислорода на железе	158
1.2. Хемосорбция галондов на железе	161
1.3. Хемосорбция кислорода на никеле и меди	165
1.4. Хемосорбция кислорода на платине	167
1.5. Хемосорбция кислорода на родии	169
1.6. Хемосорбция кислорода на серебре	169
1.7. Работа выхода ртути и свинца	170
1.8. Работа выхода галлия	171
1.9. Хемосорбция кислорода на германии	171
2. Влияние хемосорбированного кислорода и воды на границу металл/электролит	173
2.1. Потенциал нулевого заряда	173
2.2. Активация и пассивация металлов кислородом	176
Литература	179
Ц. И. Залкинд, Я. М. Колотыркин. Непрерывный контроль коррозии работающего оборудования	181
1. Метод поляризационного сопротивления	183
2. Метод электрического сопротивления	193
3. Применение методов поляризационного и электрического сопротивления для непрерывного контроля коррозии	195
4. Применение метода измерения потенциала для непрерывного контроля коррозии	203
5. Метод испытания образца	207
6. Применение ультразвукового метода определения толщины металла для непрерывного контроля коррозии	207
7. Другие методы непрерывного контроля коррозии	212
Литература	214

УДК 620.193.197:669

Я. М. Колотыркин, Г. М. Флоринанович, А. И. Касперович. **Использование кислорода для защиты конструкционных металлических материалов от коррозии в водных средах.** «Коррозия и защита от коррозии» (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР), 1981, 8, с. 3—50, библ. 135

Даны теоретические основы метода противокоррозионной защиты металлов, основанного на введении в коррозионноактивную среду кислорода. Рассмотрены вопросы, связанные с практическим применением и перспективами дальнейшего развития метода кислородной защиты металлического оборудования в энергетике.

УДК 620.193.013:669

О. В. Каспарова, Я. М. Колотыркин. **Влияние дефектов кристаллической решетки на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов.** «Коррозия и защита от коррозии» (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР), 1981, 8, с. 51—101, библ. 300

Рассмотрены основные виды и свойства несовершенств кристаллического строения и их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов.

УДК 620.193.6

А. Н. Чемоданов, Я. М. Колотыркин. **Радиометрический метод исследования коррозионных процессов.** «Коррозия и защита от коррозии» (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР), 1981, 8, с. 102—154, библ. 153

Рассмотрены методические аспекты применения метода радиоактивных индикаторов при изучении кинетики и механизма растворения металлов и сплавов. Возможности метода проиллюстрированы на ряде примеров.

УДК 620.193.01:669

Р. Х. Бурштейн. **О работе выхода электрона как характеристике взаимодействия металлов со средой.** «Коррозия и защита от коррозии» (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР), 1981, 8, с. 155—180, библ. 90

Рассмотрены вопросы хемосорбции кислорода, галондов и паров воды на ряде металлов и влияние этих газов на работу выхода электрона из металла. Сочетание данных по хемосорбции газов на границе раздела металл/газ с данными электрохимических измерений и работой выхода электрона позволяет выяснить условия, приводящие к саморастворению, активации и пассивации металла.

УДК 620.193:66.012.1

Ц. И. Залкинд, Я. М. Колотыркин. **Непрерывный контроль коррозии работающего оборудования.** «Коррозия и защита от коррозии» (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР), 1981, 8, с. 181—216, библ. 153

Рассмотрены некоторые особенности применения непрерывного контроля коррозии работающего оборудования, теоретические обоснования различных используемых при этом методов, их возможности и ограничения, приборное оформление. Приведены примеры непрерывного контроля коррозии в различных отраслях промышленности.

Технический редактор *Г. И. Репкина*

Сдано в набор 17.07.81 Подписано в печать 17.11.81 Т—29058
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 1. Литературная гарнитура.
Высокая печать. Усл. печ. л. 13,75 Уч.-изд. л. 14,62 Тираж 1350 экз.
Заказ 4784 Цена 2 р. 60 к.

Адрес редакции: 125219, Москва, А-219, Балтийская ул., 14. Тел. 155-43-19

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ
Люберцы, Октябрьский просп., 403

Индекс 56928