

Авторефер.

К 61

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

Аспирант КОЛТУНОВА Л. Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ СПЛАВОВ
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Mg—Zn

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель —
доктор химических наук
профессор И. Л. РОЙХ.

ОДЕССА—1964

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР
ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

Аспирант КОЛТУНОВА Л. Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ СПЛАВОВ
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Mg—Zn

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель —
доктор химических наук
профессор И. Л. РОЙХ.

Переучет 1984 г.

V000658

Одесский технологический
институт
им. М. В. Ломоносова
БИБЛИОТЕКА

ОДЕССА—1964

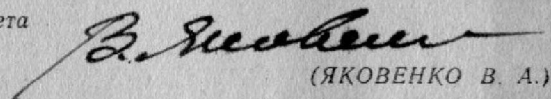
*Работа выполнена
в Одесском технологическом институте
имени М. В. Ломоносова.*

Одесский технологический институт им. М. В. Ломоносова направляет Вам автореферат диссертации аспиранта кафедры физики ОТИ имени М. В. Ломоносова Колтуновой Л. Н. «Исследование атмосферной коррозии вакуумных конденсатов сплавов переменного состава системы Mg-Zn» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

Защита диссертации намечается на ~~сентябрь~~ ^{30 октября} 1964 г.

Ваши отзывы и замечания в двух экземплярах просим направлять по адресу: г. Одесса, ул. Свердлова, 112. Одесский технологический институт им. М. В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета
доцент


(ЯКОВЕНКО В. А.)

Атмосферная коррозия металлов наносит серьезный ущерб народному хозяйству: на долю атмосферной коррозии приходится более половины общих коррозионных потерь. Часто появление одиночных очагов коррозии может вывести из строя весьма ценные металлические конструкции. Поэтому для развития современной техники, большое значение приобретает проблема изыскания коррозионно устойчивых сплавов.

В 1944 г. С. А. Векшинский предложил новый метод металлографического исследования сплавов, позволяющий получать напыленный в вакууме слой с непрерывно изменяющимся составом. Этот метод дает возможность исследовать непрерывную связь «состав—свойство» сплавов.

В настоящее время тонкие пленки, полученные в вакууме, находят все большее применение в различных областях техники: электротехнике, технике сверхвысоких частот, полупроводниковой технике и т. д. Особенно важное значение имеет применение тонких пленок в области микроминиатюризации электронных схем, которой принадлежит большое будущее. Тонкие пленки широко используются для запоминающих устройств и логических элементов быстродействующих вычислительных машин. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется изучению физико-химических свойств металлических слоев, полученных путем испарения и конденсации в вакууме.

Основной задачей настоящей работы явилась попытка (на примере системы Mg—Zn) сочетания метода С. А. Векшинского и разработанного в нашей лаборатории специального фотографического метода исследования атмосферной коррозии металлов для изучения коррозионного поведения сплавов в широком диапазоне концентраций, а также установление соответствия между коррозионными свойствами слоя, полученного в вакууме, и массивных образцов соответствующего состава.

I. Получение и некоторые свойства тонких пленок сплавов переменного состава (обзор)

Металлические пленки, полученные путем испарения и конденсации металла на подложке в условиях высокого вакуума, будем называть вакуумными конденсатами.

Вопрос о механизме конденсации металлов в вакууме теоретически рассматривался Я. И. Френкелем и Н. Н. Семеновым. По Френкелю, конденсат образуется путем перехода в кристаллическое состояние испаряющихся атомов (пар \rightarrow кристалл), оседающих и мигрирующих по подложке. По Семенову, мигрирующие по подложке атомы металла рассматриваются как двумерный пар, переходящий при «насыщении» в двумерную жидкость (пар \rightarrow жидкость). Обе теории приводят к сходным формулам. В зависимости от природы металлов и условий конденсации встречаются оба механизма: п \rightarrow кип \rightarrow ж. Исследованию механизма конденсации металлов в вакууме посвящены ряд работ Л. С. Палатника и Ю. Ф. Комника.

Структура вакуумных конденсатов металлов зависит от рода осаждаемого металла, плотности пара, толщины слоя, природы и состояния подложки, ее температуры и пр. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что конденсация при повышенной температуре или последующий отжиг полученных пленок приводят к укрупнению зерен, упорядочению структуры и приближают конденсат в состояние, близкое к равновесному.

Сплавы переменного состава получают путем одновременного испарения в вакууме двух или более разнородных металлов с последующей конденсацией на одну и ту же подложку. При этом длина свободного пробега должна быть больше размеров откачиваемого сосуда. В качестве испарителей чаще всего употребляются сферические испарители, конические и цилиндрические тигли. На основании литературных данных, отмечены достоинства и недостатки различных типов испарителей.

Разработанный академиком С. А. Векшинским метод получения сплавов позволяет получать сплавы в виде слоя, концентрация компонент в котором задается расположением испарителей и подложки и может быть вычислена из геометрии расположения. Однако расчетное значение распределения конденсата по подложке не может учесть многих условий,

влияющих на распределение металла при испарении. Поэтому наиболее заслуживающим доверия способом следует признать экспериментальное определение распределения конденсата по поверхности подложки. Для контроля результатов, полученных на основании экспериментального определения распределения конденсата, можно воспользоваться обычными методами определения состава сплава: химическими, методами спектрального анализа и другими.

При применении данных, полученных для пленок, к массивным образцам следует проявлять осторожность. Необходим метод, при помощи которого можно было бы установить соответствие между свойствами какого-либо участка сплава переменного состава и массивного образца соответствующего состава. Таким методом, как нам представляется, может служить сравнение диаграммы состояния сплавов в виде тонких пленок, полученных в вакууме, с диаграммой состояния массивных сплавов и установление условий, при которых наблюдается их соответствие.

На основании анализа литературных данных, посвященных этому вопросу, можно сделать вывод, что вакуумные конденсаты сплавов отличаются неравновесностью структуры. Естественное или искусственное старение приводят пленки сплавов в состояние, приближающееся к равновесному.

Приведенный в работе краткий обзор литературных данных по изучению атмосферной коррозии вакуумных конденсатов металлов и сплавов показывает, что исследователи не пытались выяснить различие и соответствие между коррозионными свойствами вакуумных конденсатов и массивных образцов, хотя хорошо известно их отличие в структуре, состоянии и других свойствах. В лучшем случае, выбор вакуумных конденсатов для изучения роста окисла на данном металле обосновывался желанием получить «чистую поверхность». Кроме того, коррозионные испытания, в основном, сводились к электронографическим исследованиям; строго количественной оценки кинетика коррозионного процесса не получила.

Основным методом коррозионных испытаний в данной работе является фотографический метод изучения атмосферной коррозии металлов, разработанный в лаборатории, руководимой доктором химических наук И. Л. Ройхом.

II. Фотографический метод изучения атмосферной коррозии металлов

Еще в 1842 г. Мозер установил, что свежезачищенная поверхность металла вызывает почернение фотопластинки. В дальнейшем, были высказаны самые различные предположения о природе фотографического действия металлов: оно приписывалось люминесценции, парам металлов, излучению, водороду, озону, металлическим ионам, электронам и перекиси водорода — причем ни одно из этих предположений не было экспериментально обосновано.

В настоящее время, благодаря работам И. Л. Ройха, и др. можно считать установленным, что фотографическая активность металлов обусловлена перекисью водорода, выделяющейся при атмосферной коррозии металлов.

Разработка метода определения абсолютного количества H_2O_2 , выделяемой металлами при атмосферной коррозии, превратила фотографический метод в количественный метод изучения атмосферной коррозии металлов. Метод определения абсолютного количества H_2O_2 основан на сравнении оптической плотности почернений, возникающих при действии на фотослой свежезачищенной поверхности металлов и паров водного раствора H_2O_2 определенной концентрации. Если в одних и тех же условиях почернения равны, то на фотопластинку в обоих случаях попадает равное число молекул H_2O_2 . Для определения абсолютного количества H_2O_2 , выделяемой металлами при атмосферной коррозии, строят на основании экспериментальных данных по действию на фотопластинку водных растворов H_2O_2 различных концентраций зависимость $D = f(n)$, где D — оптическая плотность почернения, вызванного действием n молекул H_2O_2 на 1 см^2 видимой поверхности фотопластинки.

Фотографический метод, отличающийся большой чувствительностью, был применен для исследования атмосферной коррозии в ранних стадиях. Этим методом воспользовались для установления связи между экзоэлектронной эмиссией и выделением перекиси водорода при окислении металлов, а также было изучено влияние относительной влажности и давления воздуха на атмосферную коррозию металлов. Фотографический метод исследования атмосферной коррозии был также применен для изучения температурной зависимости выделения H_2O_2 металлами, для исследования атмосферной коррозии в коррозийном разряде и пр.

Сравнением фотографического метода с оптическим поляризационным и весовым было показано, что выделяющаяся при окислении перекись водорода может служить критерием коррозионного поведения металлов.

Следует заметить, что на данном этапе своего развития фотографический метод может быть применен к изучению атмосферной коррозии таких металлов, как Al, Mg, Zn, Cd, Bi. При дальнейшем увеличении чувствительности фотоэмульсии к действию H_2O_2 круг металлов, доступных исследованию этим методом, может быть значительно расширен.

В настоящем исследовании фотографический метод впервые применен для исследования атмосферной коррозии сплавов.

III. Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы Mg—Zn

Диаграмма состояния для этих сплавов до сих пор твердо не установлена. По данным различных авторов, в системе Mg—Zn могут образовываться химические соединения: $MgZn$, Mg_2Zn_3 , $MgZn_2$, $MgZn_5$, Mg_2Zn_{11} , причем лишь одно из них ($MgZn_2$) признается всеми авторами без исключения, ибо в системе Mg—Zn среди других химических соединений оно наиболее ярко выражено. Для сплавов этой системы характерно весьма медленное установление равновесия.

В ряде работ было установлено, что сплавы Mg—Zn в области интерметаллических соединений обладают большой твердостью и хрупкостью.

Поскольку диаграмма состояния системы Mg—Zn содержит наиболее характерные составляющие различных типов диаграмм равновесия (α — твердый раствор, эвтектическая точка, интерметаллические соединения), эта система и была выбрана для изучения коррозионных свойств сплавов в виде тонких слоев, полученных в вакууме, и установления соответствия между ними и массивными сплавами. Кроме того, в литературе встречается сравнительно мало работ, посвященных изучению коррозионных свойств этой системы металлов, в частности, почти нет данных по влиянию термической обработки на кинетику коррозионных процессов сплавов Mg—Zn. Наконец, в последние годы большое внимание начали уделять проблеме вакуумных защитных покрытий, а цинк, как известно, является одним из основных металлов, используе-

мых для создания покрытий с целью защиты от коррозии. С этой точки зрения, исследование коррозионных свойств вакуумных конденсатов цинка и его сплавов с магнием представляет определенный интерес.

IV. Исследование атмосферной коррозии свежеполученных вакуумных конденсатов цинка

Испарение металлов осуществлялось из цилиндрического тигля. Осаждение цинка на стеклянной подложке начиналось по достижении испарителем стационарного режима испарения: подвижный экран, защищавший подложку, отводился в сторону после достижения полной стабильности теплового режима. Запас металла в тигле позволял получать слои толщиной в несколько десятков микрон:

На основании фотографических опытов установлено, что фотографическое действие вакуумного конденсата цинка не зависит от его толщины, если она больше 2 мк.

Изучалась атмосферная коррозия свежеполученных вакуумных конденсатов цинка в лабораторных условиях при 20°C и относительной влажности 65—70%. Исследования проводились параллельно тремя методами: фотографическим, позволяющим определять количество молекул перекиси водорода, выделяющихся при атмосферной коррозии металлов; оптическим поляризационным, с помощью которого можно определять толщину окисной пленки на поверхности металла, и весовым.

Было установлено, что выделение H_2O_2 происходит по линейному закону $n = 0,073 \cdot 10^{14} t + 0,6 \cdot 10^{14}$ (t —время в мин, 15 мин. $\leq t \leq 120$ мин). Кинетика роста толщины окисного слоя также подчиняется линейной зависимости: $L(\text{Å}) = 0,19 t + 1,5$. Линейный характер кинетики указывает на то, что за два часа процесса окисления свежеполученного вакуумного конденсата цинка на его поверхности образуется окисная пленка, не обладающая защитными свойствами.

Параллельно с фотографическими и оптическими измерениями определялся привес вакуумного конденсата цинка, снятого с подложки. Взвешивание проводилось на микровесах с ценой деления шкалы $3,6 \cdot 10^{-5}$ г.

Число молекул ZnO , вычисленное по данным весовых измерений (если принять, что привес определяется только кислородом, образующим молекулы ZnO), значительно отличается от числа молекул окисла, рассчитанного по оптическим

измерениям, причем их отношение для каждых 15 мин резко уменьшается, составляя 20 для первых 15 мин процесса окисления и около единицы — для седьмых 15 мин. Такое расхождение оптических и весовых данных можно объяснить значительной пористостью вакуумных конденсатов. По мере «закупорки» пор в конденсате образующимися продуктами коррозии, процесс окисления сводится к поверхностному росту окисной пленки, который можно изучать фотографическим и оптическим поляризационным методами. При этом привес становится уже настолько малым, что чувствительность микровесов не позволяет исследовать рост окисной пленки за такие короткие промежутки времени, как 15 мин.

V. Об атмосферной коррозии свежеполученных вакуумных конденсатов магния

Было установлено, что кинетика выделения H_2O_2 при атмосферной коррозии свежеполученного магниевого конденсата подчиняется уравнению $n = 0,17 \cdot 10^{14} t + 1,2 \cdot 10^{14}$, причем 15 мин. $\leq t \leq 120$ мин (температура — 20°C, относительная влажность — 70%).

Оптическим поляризационным методом изучена кинетика роста пленки на вакуумном конденсате магния в тех же условиях: $L(\text{Å}) = 0,35 t + 9$. Следовательно, в течение первых двух часов окисления пленка окисла на «свежем» вакуумном конденсате магния не проявляет защитных свойств.

Из сравнения данных фотографических и оптических опытов установлено, что отношение числа молекул MgO к числу молекул H_2O_2 , выделившихся в процессе окисления, $\frac{n_{MgO}}{n_{H_2O_2}} = 10,4 \cdot K$, где K — фактор шероховатости. Наличие определенного соотношения между числом молекул окисла и H_2O_2 говорит в пользу возможности изучения кинетики коррозионного процесса фотографическим методом.

VI. Исследование атмосферной коррозии вакуумных конденсатов и массивных образцов системы $Mg-Zn$

Сплав переменного состава получался на стеклянной подложке, расположенной на расстоянии 8 см от тиглей. Расстояние между центрами тиглей составляло 4 см. Благодаря разделительным экранам, помещенным по вертикальной оси симметрии испарителей, на подложке одновременно со сплавом

получались участки чистых металлов, которые служили эталонами для расчета концентраций. Погрешность в определении состава зависит от погрешности, допущенной при измерении толщины слоя, и составляет ~ 2—4% для содержания Zn больше, чем 60% и ~ 8% для содержания Zn меньше, чем 60%.

Была изучена кинетика процесса коррозии вакуумных конденсатов Mg—Zn всего диапазона концентраций в течение первых двух часов процесса окисления. Соответствующие уравнения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав сплава (по Zn) в %	Уравнение ($n = n_{H_2O_2} \cdot 10^{-14}$)	Состав сплава (по Zn) в %	Уравнение ($n = n_{H_2O_2} \cdot 10^{-14}$)
0	$n = 0,17 t + 1,2$	69	$n = 0,093 t + 1,1$
12	$n = 0,053 t + 0,2$	72	$n = 0,06 t + 0,55$
15	$n = 0,04 t + 0,1$	75	$n = 0,13 t + 0,8$
25	$n = 0,063 t$	78	$n_{H_2O_2}^{1,2} = 3,3 \cdot 10^{16} t$
28	$n = 0,13 t + 3,9$	80	$n = 0,13 t + 4$
31	$n = 0,22 t + 2$	84	$n = 0,82 t + 6,8$
35	$n = 0,05 t + 0,2$	90	$n = 0,9 t + 1,4$
38	$n_{H_2O_2}^{1,3} = 1 \cdot 10^{17} t$	95	$n = 0,55 t + 5$
50—60	$n_{H_2O_2}^{1,5} = 2,35 \cdot 10^{19} t$	97	$n = 0,47 t + 4$
67	$n_{H_2O_2}^{1,1} = 3,5 \cdot 10^{14}$	100	$n = 0,073 t + 0,6$

Из таблицы 1 видно, что для большинства концентраций характерен линейный закон кинетики. Диапазон концентраций, для которых характерны в некоторой степени защитные свойства окисных пленок, охватывает область, богатую интерметаллическим соединением MgZn. Но и в этих случаях защитные свойства окисных пленок сравнительно низки (показатель степени 1,1—1,5).

Для установления времени, по истечении которого окисная пленка на вакуумном конденсате приобретает защитные свойства, была изучена кинетика атмосферной коррозии за более продолжительное время — 9 часов (табл. 2).

Из таблицы видно, что защитные свойства окисных пленок на свежеполученных вакуумных конденсатах системы

Таблица 2

Состав по Zn в %	Уравнение	Час	Уравнение	Час
0	$n = 9,6 \cdot 10^{14} t$	1—5	$n^{1,5} = 6,5 \cdot 10^{22} t$	5—9
12	$n^{1,2} = 3,8 \cdot 10^{17} t$	во всем интервале времени		
15	$n^{1,1} = 9,1 \cdot 10^{15} t$	1—4	$n^{1,2} = 1, \cdot 10^{21} t$	4—9
25	$n^{1,1} = 1,4 \cdot 10^{16} t$	во всем интервале времени		
28	$n^{1,2} = 1,1 \cdot 10^{18} t$	1—4	$n^{1,4} = 1,4 \cdot 10^{21} t$	4—9
31	$n = 1,4 \cdot 10^{15} t$	1—4	$n^{1,8} = 4,4 \cdot 10^{27} t$	4—9
35	$n^{1,2} = 3,5 \cdot 10^{17} t$	1—4	$n^{1,7} = 1,2 \cdot 10^{25} t$	4—9
38	$n^{1,3} = 3,2 \cdot 10^{18} t$	1—4	$n^{3,3} = 8,9 \cdot 10^{47} t$	4—9
50—60	$n^{1,4} = 4,8 \cdot 10^{19} t$	во всем интервале времени		
67	$n^{1,1} = 1,7 \cdot 10^{16} t$	во всем интервале времени		
69	$n = 6,2 \cdot 10^{14} t$	1—4	$n^{1,1} = 2,1 \cdot 10^{16} t$	4—9
72	$n = 3,1 \cdot 10^{14} t$	1—5	$n^{1,2} = 3,3 \cdot 10^{17} t$	5—9
75	$n^{1,2} = 8,7 \cdot 10^{17} t$	1—4	$n^{3,3} = 2,7 \cdot 10^{50} t$	4—9
78	$n^{1,2} = 1,4 \cdot 10^{18} t$	во всем интервале времени		
80	$n = 10,7 \cdot 10^{14} t$	1—4	$n^{1,4} = 1,8 \cdot 10^{21} t$	4—9
97	$n^{1,1} = 6,4 \cdot 10^{16} t$	1—5	$n^{1,3} = 1,1 \cdot 10^{20} t$	5—9
100			$n^{1,5} = 1,64 \cdot 10^{22} t$	2—9

Mg—Zn начинают проявляться через 4—5 часов от начала процесса окисления.

Представляет интерес сопоставление полученных данных с кинетикой окисления массивных сплавов соответствующего состава.

Массивные образцы получались путем плавки под слоем флюса, состоящего из смеси LiCl и KCl. Результаты в виде кинетики выделения H_2O_2 представлены в таблице 3 ($1 \text{ час} \leq t \leq 6 \text{ час}$).

Из таблицы видно, что в отличие от вакуумных конденсатов, окисные пленки на массивных сплавах носят более защитный характер, проявляющийся гораздо раньше. Одной из возможных причин рассматриваемого отличия может быть различие структуры неплотных напыленных слоев и массивных образцов; очень вероятны также искажения решетки, а

при самом разупорядоченном положении частиц в твердом теле оно должно обладать самой высокой реакционной способностью. Другая причина связана с тем, что вакуумные конденсаты имеют, по сравнению с массивными образцами, более развитую поверхность. Наконец, наличие микропор, очевидно, приводит к тому, что на поверхности сублимата в результате капиллярной конденсации образуется более толстый слой влаги, играющей роль электролита. Следует заметить, что Скорчеллетти и Тукачинский установили, что наличие пористых продуктов коррозии на поверхности металла снижает значение критической влажности. Под критической влажностью авторы понимают относительную влажность, при которой наступает многослойная адсорбция, необходимая для начала электрохимической коррозии. В случае свежеполученных вакуумных конденсатов роль, аналогичную пористым продуктам коррозии, играют, очевидно, микропоры, образующиеся в процессе напыления.

Таблица 3

Состав по Zn в %	Уравнение
0	$n = 2 \cdot 10^{11} \lg t + 3 \cdot 10^{14}$
30	$n = 4 \cdot 10^{14} \lg t + 2 \cdot 10^{14}$
40	$n^{1.7} = 1,4 \cdot 10^{24} t$
60	$n = 2 \cdot 10^{14} \lg t + 2,8 \cdot 10^{14}$
70	$n = 2 \cdot 10^{44} \lg t + 3 \cdot 10^{14}$
80	$n = 5 \cdot 10^{14} \lg t + 2 \cdot 10^{14}$
85	$n^{1.3} = 4,6 \cdot 10^{18} t$
90	$n = 5 \cdot 10^{14} \lg t + 3 \cdot 10^{14}$
100	$n^{1.7} = 2 \cdot 10^{24} t$

Если, действительно, различие между вакуумными конденсатами и массивными сплавами обусловлено указанными выше причинами, то приведение вакуумных конденсатов в более равновесное состояние должно существенно сказаться на их коррозионном поведении. В связи с этим изучено влияние естественного и искусственного старения на кинетику окисления вакуумных конденсатов сплавов Mg—Zn.

VII. Влияние естественного и искусственного старения на коррозионные свойства сплавов системы Mg—Zn

Естественное старение вакуумных конденсатов сплавов заключалось в хранении их в лабораторных условиях на протяжении трех месяцев.

Кинетика атмосферной коррозии вакуумных конденсатов цинка, подвергшихся естественному старению, изучалась параллельно тремя методами: фотографическим, оптическим поляризационным и весовым. Установлено, что на «старом» конденсате окисный слой обладает защитными свойствами, тогда как за такое же время на свежеполученном конденсате цинка защитного окисного слоя не образуется. Кинетика выделения перекиси водорода при окислении «старых» конденсатов может быть приближенно выражена уравнением

$$n = 7,2 \cdot 10^{14} \lg t - 7 \cdot 10^{14},$$

а кинетика роста толщины окисного слоя—уравнением

$$L = 32,5 \lg t - 30 \quad (15 \text{ мин} \leq t \leq 120 \text{ мин}).$$

Влияние естественного старения на коррозионные свойства сплавов Mg—Zn было изучено фотографическим методом. Результаты в виде уравнений шестичасовой кинетики выделения H_2O_2 при окислении состаренных вакуумных конденсатов сплавов приведены в таблице 4.

Сравнение полученных результатов с кинетикой выделе-

Таблица 4

Состав по Zn в %	Уравнение
0	$n = 2 \cdot 10^{14} \lg t + 1,5 \cdot 10^{14}$
13	$n_2 = 0,5 \cdot 10^{28} t$
28	$n^{2.5} = 1,3 \cdot 10^{35} t$
31	$n^{2.5} = 1,3 \cdot 10^{35} t$
37	$n = 1,8 \cdot 10^{14} \lg t + 1,8 \cdot 10^{14}$
50—60	$n^{2.5} = 0,24 \cdot 10^{35} t$
72	$n^{1.7} = 0,38 \cdot 10^{24} t$
75	$n^{3.3} = 6,9 \cdot 10^4 t$
80	$n^{2.5} = 3,2 \cdot 10^{35} t$
100	$n = 1 \cdot 10^{15} \lg t + 2,6 \cdot 10^{14}$

ния H_2O_2 при атмосферной коррозии свежеполученных вакуумных конденсатов сплавов системы Mg—Zn (табл. 2) позволяет сделать вывод, что процесс естественного старения очень существенно сказывается на коррозионном поведении вакуумных конденсатов в атмосферных условиях: наблюдается заметное улучшение коррозионных свойств, проявляющееся в увеличении защитного действия окисных пленок, возникающих на поверхности вакуумных конденсатов при атмосферной коррозии.

Сравнение коррозионной активности свежеполученных вакуумных конденсатов сплавов системы Mg—Zn и сплавов подвергнутых естественному старению, приведено на рис. 1.

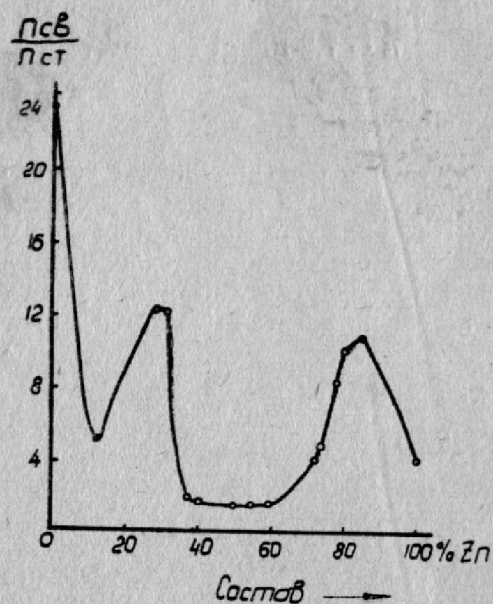


Рис. 1. Сравнение коррозионной активности свежеполученных и состаренных конденсатов системы Mg—Zn. (n — число молекул H_2O_2 , выделившихся в течение первого часа окисления).

Искусственное старение вакуумных конденсатов заключалось в отжиге при $200^\circ C$ в течение трех суток с последующим медленным охлаждением. Представляет интерес сопо-

ставление влияния отжига на коррозионные свойства сплавов Mg—Zn в виде вакуумных конденсатов (табл. 5) и массивных образцов (табл. 6).

Таблица 5

Состав по Zn в %	Уравнение
0	$n = 0,8 \cdot 10^{14} \lg t + 0,6 \cdot 10^{14}$
12	$n = 1,8 \cdot 10^{14} \lg t + 0,6 \cdot 10^{14}$
28	$n = 1,5 \cdot 10^{14} \lg t + 1,3 \cdot 10^{14}$
31	$n = 2,2 \cdot 10^{14} \lg t + 1,4 \cdot 10^{14}$
37	$n = 2,6 \cdot 10^{14} \lg t + 1,4 \cdot 10^{14}$
50—60	$n = 0,8 \cdot 10^{14} \lg t + 1,5 \cdot 10^{14}$
72	$n^{1,7} = 3 \cdot 10^{24} t$
75	$n^2 = 4,4 \cdot 10^{28} t$
80	$n^{1,4} = 1,9 \cdot 10^{20} t$
100	$n^{1,4} = 0,56 \cdot 10^{20} t$

Таблица 6

Состав по Zn в %	Уравнение
0	$n = 2 \cdot 10^{14} \lg t + 0,5 \cdot 10^{14}$
30	$n = 3,5 \cdot 10^{14} \lg t + 2 \cdot 10^{14}$
40	$n = 1,5 \cdot 10^{14} \lg t + 1,1 \cdot 10^{14}$
60	$n = 2 \cdot 10^{14} \lg t + 1,05 \cdot 10^{14}$
70	$n^2 = 4 \cdot 10^{28} t$
80	$n^{1,4} = 0,71 \cdot 10^{20} t$
85	$n^{1,4} = 0,71 \cdot 10^{20} t$
90	$n^{1,7} = 0,77 \cdot 10^{24} t$
100	$n^{1,7} = 0,66 \cdot 10^{24} t$

Сравнение данных табл. 5 и 6 позволяет сделать вывод, что отжиг одинаково влияет на коррозионное поведение сплавов Mg—Zn в виде вакуумных конденсатов и массивных об-

разцов: отжиг оказывается наиболее эффективным в случае сплавов, содержащих менее 70% цинка.

Поскольку в данной работе проводились параллельно исследования коррозионного поведения сплавов Mg—Zn всего диапазона концентраций в виде вакуумных конденсатов и массивных образцов, представляет интерес проследить возможную связь между коррозионными свойствами и диаграммой состояния данной системы металлов.

VIII. Связь между диаграммой состояния и коррозионными свойствами системы Mg—Zn

Коррозиограммой будем называть зависимость коррозионных свойств сплава от его состава.

На рис. 2 приведена коррозиограмма свежеполученных вакуумных конденсатов сплавов системы Mg—Zn.

На оси ординат отложено число молекул H_2O_2 , выделившихся за 2 часа процесса окисления. Минимальное количество перекиси водорода соответствует эвтектическому сплаву и сплавам, близким к нему по составу (50—60% Zn). Максимум лежит в точке, соответствующей на диаграмме состояния интерметаллическому соединению $MgZn_2$.

Для обоснования возможности распространения результатов коррозионных испытаний вакуумных конденсатов на массивные сплавы была построена аналогичная коррозиограмма для массивных образцов (рис. 2б). Из рис. 2 видно, что ход коррозиограммы массивных образцов, в общем, соответствует коррозиограмме вакуумных конденсатов сплавов.

Таким образом, связь между коррозионными свойствами сплавов MgZn и диаграммой их состояния существует и может быть сравнительно легко установлена путем сочетания двух ускоренных методов — метода академика С. А. Векшинского получения сплавов переменного состава и фотографического метода изучения коррозионных свойств в зависимости от состава.

На рис. 3 и 4 приведены коррозиограммы за более продолжительное время — 24 часа. Из сравнения приведенных коррозиограмм видно, что общий ход зависимости коррозионных свойств от состава сплава одинаков для всех рассмотренных случаев: минимум приходится на область эвтектики, максимум (острый пик) — на интерметаллическое соединение $MgZn_2$; область ~ 30% Zn так или иначе проявляет себя и на этих коррозиограммах.

Фотографический метод регистрирует не все количество перекиси водорода, образующееся при атмосферной коррозии, но лишь часть ее, успевшую десорбироваться с поверхности металлов. Остальная часть образовавшейся H_2O_2 подвергается дальнейшему восстановлению и возможному разложению на кислород и воду.

Исследованию разложения паров водорода на металлических поверхностях посвящена следующая глава работы.

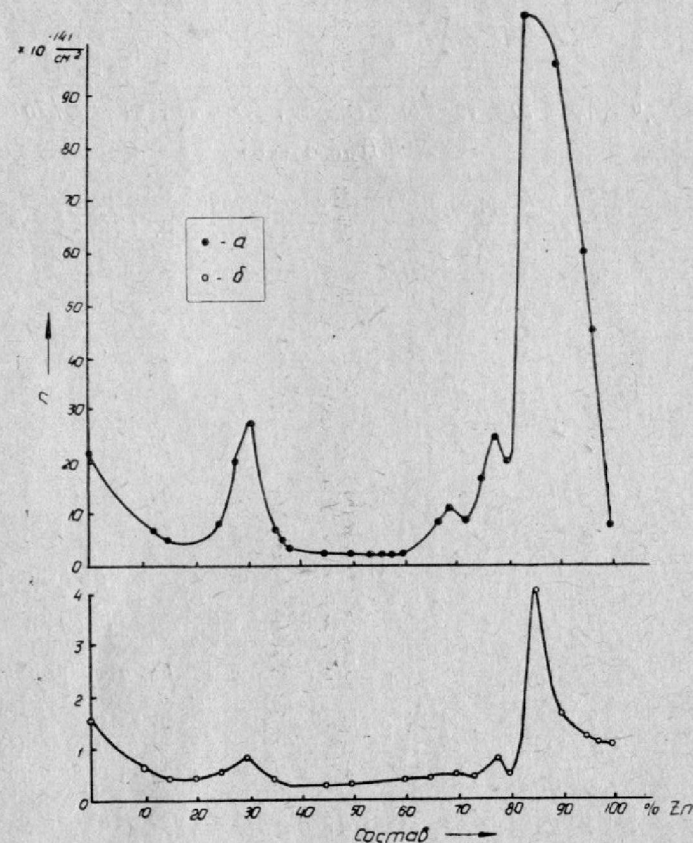


Рис. 2. Коррозиограмма системы Mg—Zn ($t = 2$ часа).

α — вакуумные конденсаты;
 δ — массивные сплавы.

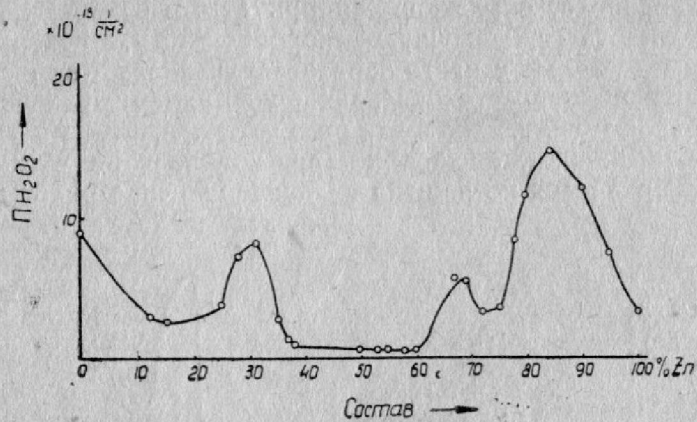


Рис. 3. Коррозиограмма свежеполученных вакуумных конденсатов сплавов системы Mg—Zn. ($t = 24$ часа).

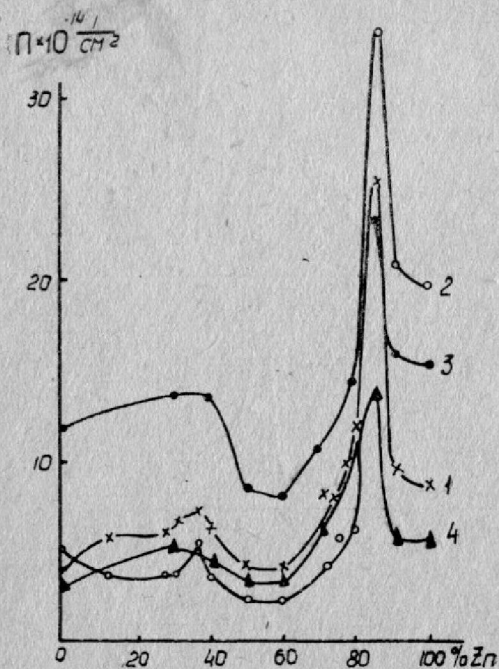


Рис. 4. Коррозиограммы сплавов системы Mg—Zn
 1—естественно составленные конденсаты;
 2—отожженные конденсаты;
 3—неотожженные массивные сплавы;
 4—массивные сплавы, подвергнутые отжигу.

IX. Разложение паров перекиси водорода на поверхности сплавов системы Mg—Zn

При комнатной температуре исследовалась адсорбция и разложение паров 10%-го раствора H_2O_2 на поверхностях массивных сплавов системы Mg—Zn и вакуумных конденсатов переменного состава, полученных по методу академика С. А. Векшинского.

Весовым методом определялось количество адсорбированных молекул H_2O_2 , а фотографическим — количество десорбируемой H_2O_2 .

Было установлено, что количество адсорбированной перекиси водорода не одинаково у образцов различного состава. Свежеочищенные образцы массивных сплавов и конденсатов, состав которых находится в области, близкой к эвтектике, дают минимум разложения паров H_2O_2 .

Полученные нами данные по разложению паров H_2O_2 на поверхности сплавов системы Mg—Zn можно лишь в первом приближении применить к перекиси водорода, образующейся

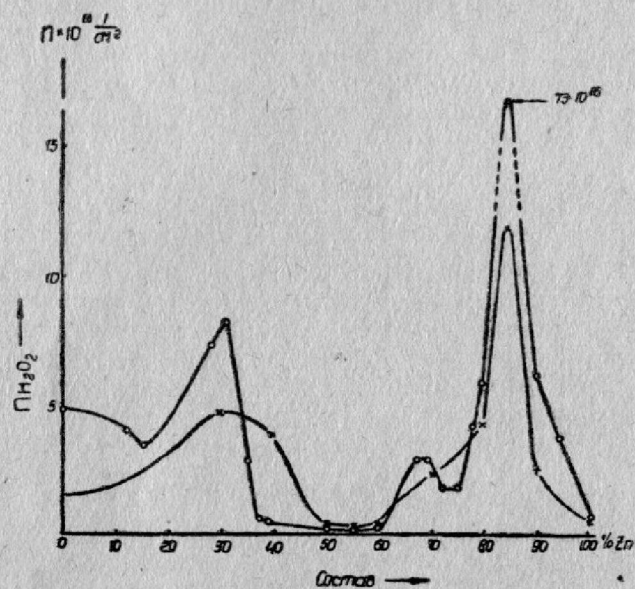


Рис. 5. Уточненные коррозиограммы системы Mg—Zn:
 ○ — свежеполученные вакуумные конденсаты;
 × — массивные неотожженные сплавы.

в процессе атмосферной коррозии металлов, поскольку приведенные выше результаты получены для H_2O_2 , искусственно посаженной на поверхность сплавов. Более точный учет процесса разложения H_2O_2 , образующейся при коррозии металлов, представляет, очевидно, не только экспериментальные, но и принципиальные трудности. Однако, эти результаты могут дать качественную картину соотношения между образующейся и разлагающейся H_2O_2 в данных условиях в зависимости от состава сплава.

На рис. 5 приведены коррозиограммы системы Mg—Zn с учетом разложения H_2O_2 . На оси ординат отложено число молекул H_2O_2 , образовавшихся за 24 часа процесса окисления.

Как следует из рис. 5, общий ход коррозиограммы с учетом разложения H_2O_2 на сплавах различного состава не изменился: минимум приходится на область эвтектики, максимум — на интерметаллическое соединение $MgZn_2$.

Х. Изучение атмосферной коррозии системы Mg—Zn в естественных условиях (предварительные данные)

Были проведены коррозионные испытания двух серий образцов в виде вакуумных конденсатов сплавов Mg—Zn переменного состава. Образцы после зачистки взвешивались на аналитических весах и укреплялись на специальных стендах. Один такой стенд был установлен на плавучем кране в Одесском порту, другой — на крыше здания в 5 км от моря. Через месяц (март—апрель) образцы были повторно взвешены и определено среднее изменение веса в результате атмосферной коррозии сплавов соответствующего диапазона концентраций. Наименьший привес дал цинк и сплав, содержащий 50—60% Zn, причем в морских условиях вакуумные конденсаты сплавов Mg—Zn подвержены большей коррозии, чем вдали от моря.

XI. Влияние относительной влажности на атмосферную коррозию магния и цинка (предварительные данные)

Были проведены предварительные опыты по выяснению влияния влажности на коррозионные свойства вакуумных конденсатов цинка. Испытания проводились параллельно весовым и фотографическим методами. Было установлено, что «критической влажностью» для вакуумных конденсатов цин-

ка является относительная влажность 50%, а для массивных образцов — 60%. Для магния это различие также наблюдается, но оно выражено менее резко.

Наряду с коррозионными исследованиями, были изучены некоторые механические свойства всего диапазона концентраций сплавов Mg—Zn в виде вакуумных конденсатов и массивных образцов.

XII. Микротвердость и микрохрупкость сплавов Mg—Zn

Испытания сплавов Mg—Zn на микротвердость проводились на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

Полученные данные по зависимости H_p от состава приведены на рис. 6.

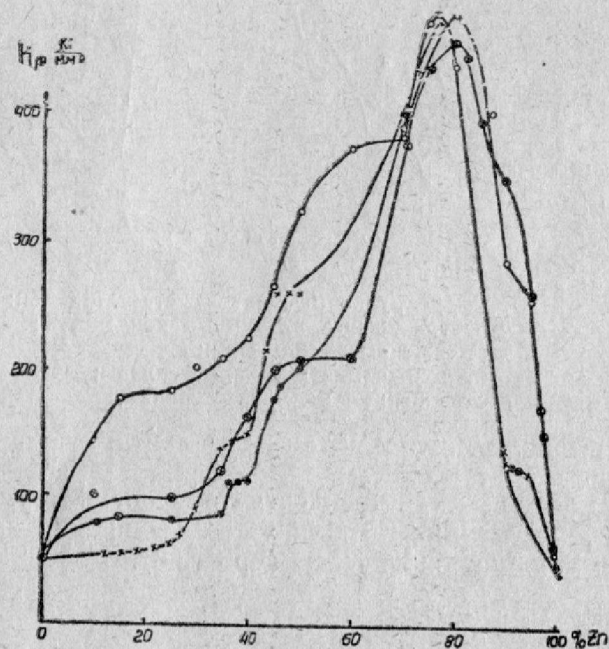


Рис. 6. Диаграмма «микротвердость — состав» системы Mg—Zn:

- × — неотожженные конденсаты;
- — отожженные конденсаты;
- — неотожженные массивные сплавы;
- ⊗ — отожженные массивные сплавы.

На рис. 7 приведены диаграммы «микрохрупкость — состав» для вакуумных конденсатов и массивных сплавов Mg—Zn.

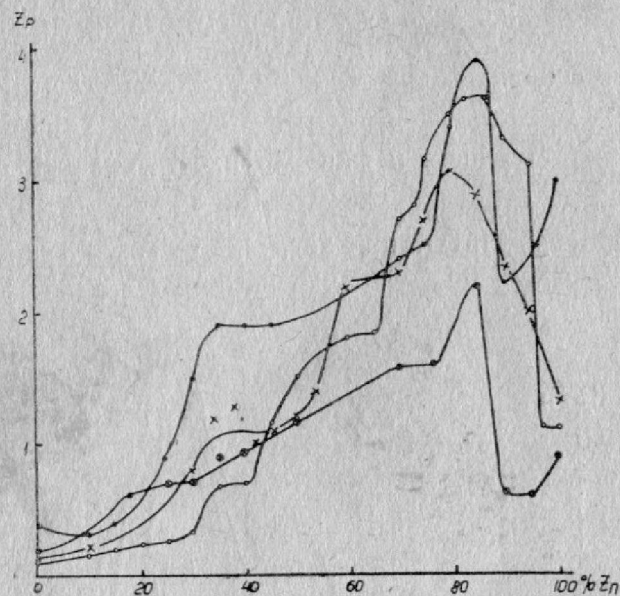


Рис. 7. Микрохрупкость сплавов системы Mg—Zn:
 X — неотожженные вакуумные конденсаты;
 □ — отожженные конденсаты;
 ○ — неотожженные массивные сплавы;
 ● — отожженные массивные сплавы.

На оси ординат отложен так называемый суммарный балл хрупкости.

Максимальная микротвердость отвечает интерметаллическому соединению $MgZn_2$. Для этого соединения характерна и наибольшая микрохрупкость ($Z_p = 3,6$).

Общие выводы

1. В данном исследовании была предпринята попытка сочетания метода С. А. Векшинского получения сплавов в виде слоев переменного состава и разработанного в нашей лаборатории специального фотографического метода изучения коррозионных свойств для исследования атмосферной коррозии сплавов Mg—Zn. Параллельно проводилось изучение корро-

зионного поведения сплавов в виде вакуумных конденсатов и массивных образцов. Основным методом коррозионных испытаний в данной работе является фотографический метод. В некоторых случаях параллельно использовались другие методы коррозионных исследований — весовой и оптический поляризационный.

2. Путем сравнения результатов трех методов исследования — фотографического, оптического поляризационного и весового — показано, что фотографический и оптический методы позволяют изучать поверхностное окисление вакуумных конденсатов, а весовой — поверхностное и объемное.

3. Изучена кинетика атмосферной коррозии свежеполученных вакуумных конденсатов сплавов Mg—Zn в лабораторных условиях при 20°C и относительной влажности 65—70%. Установлено, что защитные свойства окисных пленок начинают проявляться через 4—5 час. от начала процесса коррозии. Для сравнения была изучена кинетика окисления массивных сплавов системы Mg—Zn. Установлено, что, в отличие от свежеполученных вакуумных конденсатов, массивные сплавы обладают меньшей реакционной способностью, и защитные свойства их окисных пленок проявляются гораздо раньше. Для большинства изученных сплавов характерен логарифмический закон окисления.

Различие в коррозионном поведении «свежих» вакуумных конденсатов и массивных сплавов объясняется неравновесностью и неупорядоченностью структуры вакуумных конденсатов, более развитой их поверхностью, а также наличием микропор, играющих роль капилляров для капиллярной конденсации влаги.

4. Показано, что процесс естественного старения приводит к улучшению коррозионных свойств вакуумных конденсатов сплавов Mg—Zn, проявляющемуся в увеличении защитного действия окисных пленок, образующихся на поверхности указанных сплавов при атмосферной коррозии.

5. Изучено влияние искусственного старения (отжиг при 200°C в течение трех суток) на кинетику атмосферной коррозии вакуумных конденсатов и массивных сплавов системы Mg—Zn. Показано, что указанный отжиг оказывается эффективнее искусственного старения для сплавов, содержащих менее 70% Zn. Для сплавов 70—100% Zn лучшее влияние на коррозионные свойства вакуумных конденсатов оказывает естественное старение. Установлено, что отжиг несколько улучшает коррозионные свойства сплавов, содержащих ме-

нее 70% Zn и ухудшает защитные свойства окисных пленок, образующихся на сплавах 70—100% Zn.

6. Установлено наличие связи между коррозионными свойствами и диаграммой состояния сплавов системы Mg—Zn. Минимум коррозии характерен для сплавов, близких по составу к эвтектической точке (50—60% Zn); наименьшая коррозионная стойкость соответствует интерметаллическому соединению MgZn₂.

Построены коррозионные диаграммы свежеполученных вакуумных конденсатов; конденсатов, подвергшихся естественному и искусственному старению, а также массивных сплавов системы Mg—Zn.

7. Изучены некоторые механические свойства сплавов Mg—Zn. Построены диаграммы «микротвердость — состав» и «микрочугунность — состав» для вакуумных конденсатов и массивных образцов. Максимальная микротвердость отвечает интерметаллическому соединению MgZn₂. Для этого соединения характерна и наибольшая микрочугунность: суммарный балл хрупкости 3,6.

8. Установлено, что сплав, содержащий 50—60% цинка, несколько уступает по своим коррозионным свойствам цинку, вместе с тем он более чем в 2 раза легче и в 6 раз тверже цинка.

9. На примере системы Mg—Zn показано, что путем сочетания двух ускоренных методов — метода академика С. А. Векшинского получения сплавов переменного состава и фотографического метода коррозионных испытаний — можно в сравнительно короткий срок провести изучение свойств всего диапазона концентраций выбранной системы металлов.

Содержание диссертационной работы было доложено автором на научном коллоквиуме у профессора Я. М. Колотыркина (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, г. Москва, 8/I-64 г.); на общем коллоквиуме отдела коррозии в институте физической химии АН СССР (г. Москва, 3/III-64 г.) на научном коллоквиуме в лаборатории профессора С. Г. Веденкина (Всесоюзный научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта, г. Москва, 6/III-64 г.); на XXV и XXVI научных конференциях Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова (г. Одесса, май 1963, май 1964 г.), а также на Всесоюзном научно-техническом совещании по защите металлов от коррозии методом цинкования (г. Москва, 2/VII-64 г.).

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. И. Л. Ройх, И. П. Болотич, Л. Н. Колтунова. Определение энергии активации образования окисла и перекиси водорода при атмосферной коррозии Mg и Al. ЖФХ, т. 36, № 9, 1962.
2. Л. Н. Колтунова, В. П. Кириченко. Исследование окисления вакуумных конденсатов цинка. XXV научная конференция ОТИ им. М. В. Ломоносова. Одесса 1963.
3. И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, В. Е. Толкачев, В. П. Кириченко. Исследование атмосферной коррозии вакуумных конденсатов переменного состава системы Mg—Zn. XXVI научная конференция ОТИ им. М. В. Ломоносова, Одесса, 1964.
4. И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, В. В. Ордынская. Адсорбция и разложение паров перекиси водорода на металлических поверхностях. XXVI научная конференция ОТИ им. М. В. Ломоносова, Одесса, 1964.
5. И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, В. П. Кириченко, С. Ф. Лепилина. Микротвердость массивных образцов и вакуумных конденсатов сплавов системы Mg—Zn. XXVI научная конференция ОТИ им. М. В. Ломоносова, Одесса, 1964.
6. И. Л. Ройх, И. П. Болотич, В. В. Ордынская, С. Г. Белицкая, Л. Н. Колтунова. Разложение паров перекиси водорода на поверхности металлов и ее роль в процессе атмосферной коррозии. ЖФХ, т. 38, № 6, 1585, 1964.
7. И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, С. Г. Белицкая, И. П. Болотич. Исследование атмосферной коррозии вакуумных конденсатов цинка фотографическим, оптическим и весовым методами. ФММ, т. 17, № 5, 1964.
8. И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова. Всесоюзное научно-техническое совещание по защите металлов от коррозии цинкованием, г. Москва, 30 июня — 2 июля 1964, стр. 74—75.