

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

Інститут транспорту і логістики

Кафедра міського будівництва та господарства

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до кваліфікаційної роботи

освітнього ступеня магістр

спеціальність

132 «Матеріалознавство»

_____ (шифр і назва напрямку підготовки)

спеціалізація

_____ (шифр і назва спеціальності)

тему

Дослідження поверхні нікелю методом спектрального аналізу

Виконав: студент групи

МЗН-16дм

Бондар. І. С.

_____ (прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Керівник

проф. Татарченко Г.О.

_____ (науковий ступінь, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Завідувач
кафедри

проф. Татарченко Г.О.

(науковий ступінь, прізвище, та ініціали)

(підпис)

Рецензент доц. Білошицька Н. І.

(науковий ступінь, прізвище, ініціали)

(підпис)

Сєвєродонецьк – 2018

Реферат

магистерской квалификационной работы на тему:

«ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА»

Магистерская работа состоит из введения, трех разделов, вывода, списка использованных источников из 53 наименований на 5 страницах. Общий объем магистерской работы составляет 81 страницу основного текста, 22 рисунков.

Ключевые слова: никель, озон, спектральный анализ, оже - спектральный метод, коррозия, жаропрочность, машиностроение, сталь, сплавы.

Целью магистерской работы есть изучение потребления никеля на рынках, его цена, спрос. Получения никеля в медно-никелевых рудах, из окисленных руд, тугоплавкие магнезиальные руды, железистые руды.

Свойства никеля в химических отношениях с другими элементами. Реализация сборки низко размер частиц никеля. Так же в работе производилось получение конденсатов никеля в вакуумной камере. Изучение элементного состава поверхности никеля вакуумного отжига. Производились эксперименты по изучению влияния на сегрегацию серы потоков водорода сквозь никелевую мембрану. Как и где применяется никель в качестве легирующих и конструкционных материалов, а так же был изучен Оже - процесс.

В настоящей работе эти задачи решались на примерах изучения коррозионного поведения никеля, а также сталей и сплавов на их основе в озонируемых кислых средах.

Изучалось, каким методом можно проводить элементный анализ никелевых сплавов (РФА, РСА, АЭС).

Содержание:

ВСТУПЛЕНИЕ.....	3
РАЗДЕЛ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1 Получения никеля.....	10
1.2. Свойства никеля.....	13
1.3. Методы исследования поверхности никеля.....	19
1.4. Физические основы Оже - спектрального метода.....	28
1.5. Технологические и эксплуатационные свойства.....	31
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРЕМЕНТА.....	43
Вольт - амперометрические исследования.....	47
2.1. Гравиметрический метод определения скорости коррозии.....	49
2.2. Металлографические исследования, анализ на склонность металлов к межкристаллической коррозии.....	51
2.3. Исследование поверхности методами электронно-растровой микроскопии и электронной Оже - спектроскопии.....	53
РАЗДЕЛ 3. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ.....	55
3.1. Коррозия никеля в присутствии озона и кислорода.....	63
Выводы.....	76
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	77

Вступление

В настоящее время в качестве окислителя все чаще используют озон: процесс водо и газа очистки, водоподготовки технологических процессов получения кислород содержащих органических соединений. Все эти процессы требуют аппаратного оформления и чаще всего это нержавеющие стали.

Основная сфера применения никеля сегодня – это производство высоколегированных нержавеющих сталей. Добавляя в расплав железа никель и хром, металлурги выплавляют чрезвычайно прочные, но в то же время пластичные сплавы с высокой коррозионной стойкостью. Поверхность металла получается блестящей и хорошо поддается полировке, причём сплавы сохраняют свои качества при длительном и многократном нагревании до высоких температур. Никелевые покрытия так же применяются в машиностроении, приборостроении, автомобильной, велосипедной, а так же в ряде других отраслей промышленности. Такое широкое распространение никеля в гальванотехнике объясняет, прежде всего, физико-механическими свойствами данного металла.

Нержавеющая и термостойкая сталь необходима в ряде отраслей промышленности, в первую очередь – в пищевом производстве, нефтехимии, авиастроении, автомобильном производстве, станкостроении и т.д. Военная промышленность выпускает броневую сталь, содержащую никель.

В литературных данных по вопросам коррозионного поведения металлов, сталей, сплавов в озонируемых кислых средах существует мало источников. Это связано, прежде всего, с тем, что исследования касались сред очистки пресной или охлажденных вод, где концентрации озона низки, и рабочие условия иногда не четко обозначены, во многих исследованиях более существенной задачей было определить влияние озона как биоцида, чем коррозионно-активного вещества. Кроме того

существуют противоречия относительно влияния озона на коррозию. Некоторые исследования показывали увеличение коррозии углеродистых сталей, латуни, никель – примесных и нержавеющей сталей в озонируемых водах, другие указывают на уменьшающее, либо нейтральное влияние.

Первые исследования в области подбора конструкционных материалов были проведены около сорока лет назад Тюпало Н.Ф., Новицким В.С. и сотрудниками, в связи с разработкой методов получения никотиновых кислот. Эти работы единичны и не позволяют прогнозировать поведение конструкционных материалов в различных технологических процессах.

В связи с этим актуальной задачей является необходимость комплексного экспериментального и теоретического исследования закономерностей влияния озона на коррозионные процессы в кислых средах. В настоящей работе эти задачи решались на примерах изучения коррозионного поведения железа, титана, никеля, хрома, молибдена, алюминия, а также сталей и сплавов на их основе в озонируемых кислых средах.

Разработаны технологические процессы получения карбонильных соединений и кислот, в частности, азелаиновой, пеларгоновой, никотиновой, изоникотиновой кислот, ванилина, стероидных препаратов и других соединений. Эти технологии характеризуются высоким качеством целевых продуктов, существенным их удешевлением, уменьшением вредных жидких и газообразных выбросов и они рекомендованы для промышленного внедрения. Огромный вклад в химию озона и использования его для контролируемых, селективных синтезов кислородсодержащих производных в ряду аренов, азолов, азинов и других соединений внесли Разумовский С.Д., Якоби В.А., Тюпало Н.Ф., Галстян Г.А.

Большое развитие получило применение никеля в виде различных сплавов на его основе. Следует особо отметить широкое применение сплавов никеля с хромом и железом (нихромы и ферронихромы), коррозионно- и кислотостойких никелевых сплавов, жаропрочных сплавов, сплавов никеля с медью, бериллием, кобальтом, твердых сплавов, где никель необходим как связующий материал.

Основная доля выплавляемого никеля (до 80%) расходуется на приготовление различных сплавов. Так, добавление никеля в стали позволяет повысить химическую стойкость сплава, и все нержавеющие стали обязательно содержат никель. Кроме того, сплавы никеля характеризуются высокой вязкостью и используются при изготовлении прочной брони. Сплав железа и никеля, содержащий 36-38% никеля, обладает удивительно низким коэффициентом термического расширения и его применяют при изготовлении ответственных деталей различных приборов.

Раздел 1

Литературный обзор

На рынке никеля принято различать первичных и конечных потребителей. Первичные потребители – это те отрасли, в которых потребляется непосредственно никель (рис 1). Конечные потребители – это отрасли, в которых производят конечные никель содержащие товары. Главными первичными потребителями никеля являются производители нержавеющей стали. На их долю приходится почти 70% всего потребления в мире. Никель используется также в производстве специальных сталей и сплавов, в гальванотехнике (никелирование), катализаторах, батареях и т.д. [1].

Крупнейшими странами – производителями первичного никеля являются Россия, Япония, Австралия и Канада. К традиционно никелевым странам подтянулся Китай. Если в 1994 году китайские предприятия произвели всего 30 тысяч тонн первичного никеля, то в 2004 году объем производства данного металла составил уже примерно 85 тысяч т. В 2006 году объем производства никеля в Китае составил примерно 100 тысяч т.

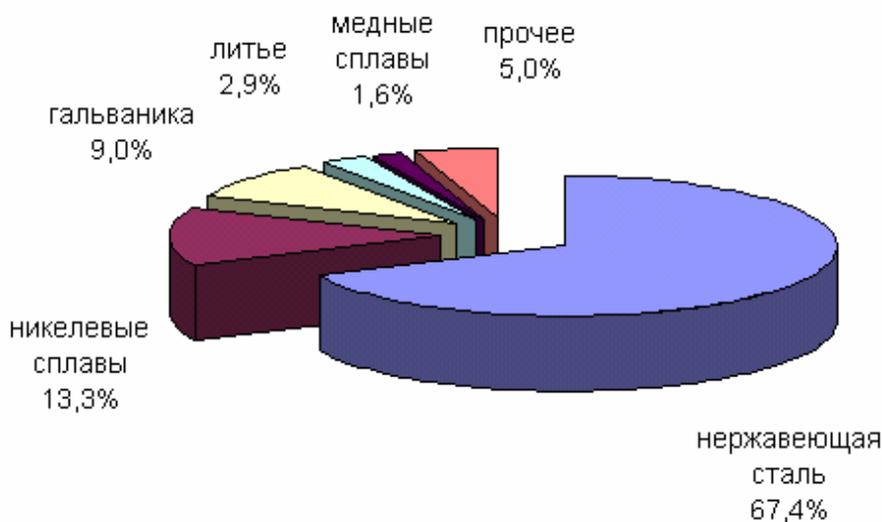


Рис. 1. Область первичного потребления никеля [1]

Основные конечные потребители никеля – транспорт, машиностроение, строительство, химические промышленности, производство посуды и прочих изделий быта (рис. 2).

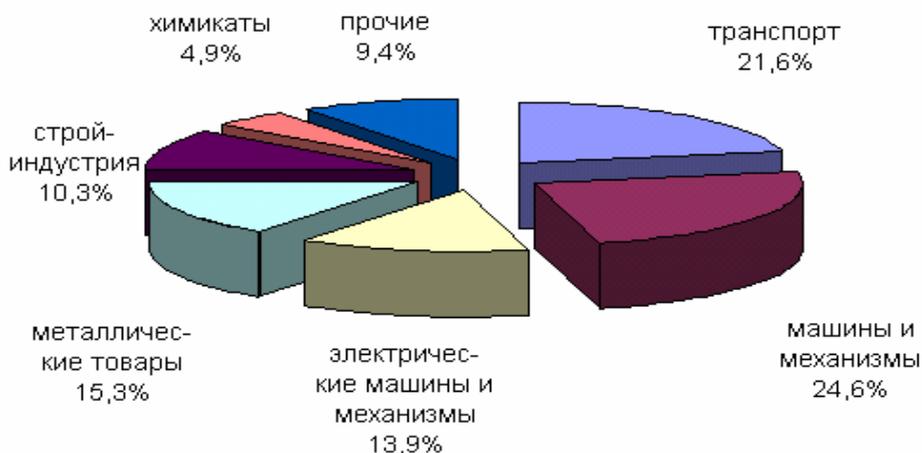


Рис. 2. Области конечного потребления никеля [2]

Интересно, что на рынке никеля страны основные производители данного металла, за исключением, пожалуй, Японии, не являются его основными потребителями. Согласно оценке INSG, потребление никеля в 2006 году увеличилось до 1,34 млн. тонн с 1,24 млн. тонн в 2005 году - главным образом за счет роста спроса со стороны Китая.

Потребление никеля в мире в последние годы растет преимущественно благодаря увеличению спроса на данный металл со стороны китайских производителей нержавеющей стали, для производства которой в мире используется около 2/3 производимого никеля. Китай по объему использования рафинированного никеля (195 тыс.т./год) обошел Японию (169 тыс.т./год) [1].

Производство нержавеющей стали в Китае выросло в 2006 году примерно на 50% и превысило 3 млн. т./год. Производство нержавеющей стали в мире увеличилось в 2006 г. на 7,1% по сравнению с 2005 г. и составило примерно 28,0млн.т. При достаточно стабильном спросе на никель со стороны Китая, в 2006 году наблюдалась растущая активность

закупок никеля и в других странах Азии. В Европе спрос на металл остался пока достаточно умеренным. Эксперты отмечают, что в настоящее время горнодобывающие компании, в основном, стараются увеличивать объемы производства за счет реализации новых проектов для того, чтобы покрыть растущий спрос [1].

В 2012 году котировки цен на никель познали больше горечь поражений. В среднем за год цены на металл составили чуть более 17,5 тыс. долл./т., что намного ниже (22,9 долл./т.), чем годом ранее. Цены на никель продолжают развивать медвежий тренд на фоне замедления экономики Китая – крупнейшего потребителя промышленных металлов. Долговой кризис в Еврозоне существенно влияет на объемы китайского экспорта – соответственно падает и спрос Поднебесной на металлы, и сырье в целом [1].

До 2003 года цена никеля по наличным сделкам на ЛБМ оставалась ниже 10000 долл./т. Цена поднялась выше 14000 долл./т в 2005 году и затем резко возросла в 2006 году прежде, чем достигнуть максимума 52179 долл./т в мае 2007 года. Затем цены на никель уменьшались до конца 2008 года, когда средняя цена при оплате наличными в декабре 2008 года достигла нижнего уровня 9678 долл./т. В начале 2009 года, цены на никель начали снова расти и достигли 24103 долл./т к концу 2010 года. В 2011 году рост цен продолжился, а пик пришелся на март -26015 долл./т. В 2012 и 2013 годах цены на никель еще немного упали до 17536 долл./т и 17400 долл./т в среднем по году, соответственно [1].

Никель вырос в 2016 году, в основном, за счет снижения выработки на шахтах на Филиппинах, которые стали главным поставщиком в Китае после запрета экспорта руды из Индонезии с 2014 года. Средняя цена на никель в 2016 году составит \$8504 за тонну [2].

В новом докладе независимый исследовательский дом Capital Economics, базирующаяся в Лондоне, прогнозирует, что среди всех

промышленных металлов цена на никель имеет лучшие перспективы для роста, добавив, что «по-прежнему слишком рано говорить о том, что частичное снятие запрета Индонезии на экспорт руды будет означать повышение мировых поставок». Дело в том, что поставки из Филиппин могут быть ограниченными. За несоблюдение более строгих экологических правил уже были закрыты 11 шахт и еще 20 находятся под угрозой. Capital Economics говорит, что, в конечном счете, может быть закрыто 50% добывающих мощностей страны.

Тем не менее, существуют и другие источники поставок, в частности из Новой Каледонии. В конце декабря правительство Новой Каледонии одобрило заявки от никелевых шахтеров на дополнительный экспорт более 2 млн. тонн руды в Китай. Capital Economics видит рост цены никеля до \$ 11500 за тонну к концу года (это 20% скачок от сегодняшней цены), с дальнейшим потенциалом роста в 2018 году [2].

По оценкам экспертов, никель, в мире ежегодно собирается и перерабатывается 4,4-4,6 млн. тонн никельсодержащих отходов. Этот лом, согласно оценкам, содержит почти 350 тыс. тонн никеля (или одну четверть полного потребления), а извлекаемый из него никель, главным образом, используется для производства нержавеющей стали. В мире существует всего несколько крупных компаний по переработке никельсодержащих отходов, которые работают на международном уровне, чтобы гарантировать собираемость такого сырья в каждом уголке земного шара. Большинство отходов - это отходы нержавеющей стали, оставшиеся от утилизации устаревших фабрик, оборудования и товаров народного потребления [1].

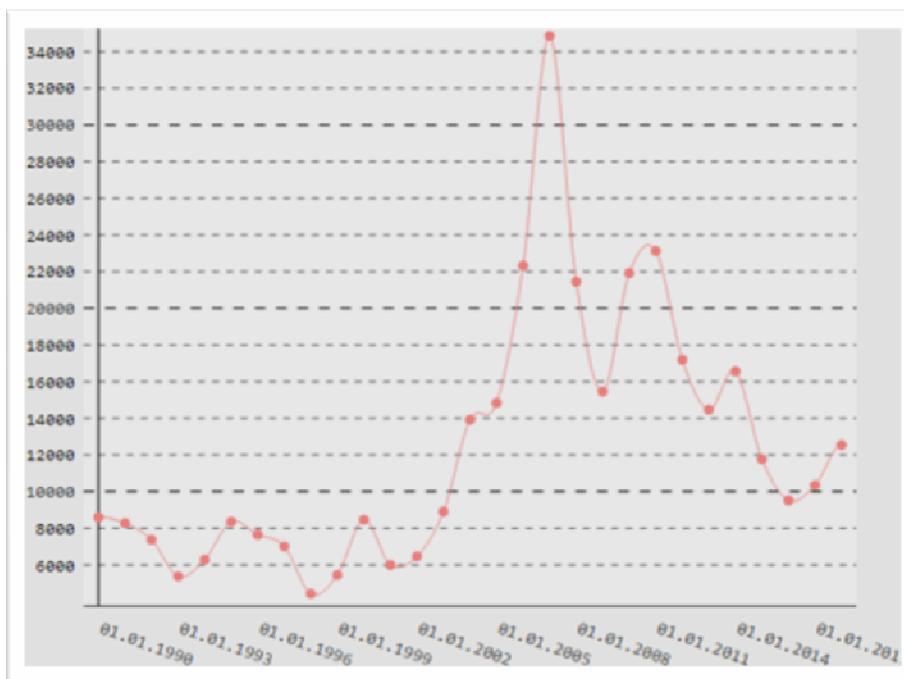


Рис. 3. Мировые цены на никель, долл./т [1]

1.1. Получения никеля

Около 80% никеля от общего его производства получают из сульфидных медно-никелевых руд. После селективного обогащения методом флотации из руды выделяют медный, никелевый и пиротиновые концентраты. Никелевый рудный концентрат в смеси с флюсами плавят в электрических шахтах или отражательных печах с целью отделения пустой породы и извлечения никеля в сульфидный расплав (штейн), содержащий 10-15% Ni. Обычно электроплавке предшествуют частичный окислительный обжиг и окускование концентрата. Наряду с Ni в штейн переходят часть Fe, Co и практически полностью Cu и благородные металлы. После отделения Fe окислением (продувкой жидкого штейна в конвертерах) получают сплав сульфидов Cu и Ni - Фанштейн, который медленно охлаждают, тонко измельчают и направляют на флотацию для разделения Cu и Ni. Никелевый концентрат обжигают в кипящем слое до NiO. Металл получают восстановлением NiO в электрических дуговых

печах. Из чернового никель отливают аноды и рафинируют электролитические. Содержание примесей в электролитном никель (марка 110) 0,01% [3].

Для разделения Cu и Ni используют также так называемых карбонильный процесс, основанный на обратимости реакции: $Ni + 4CO = Ni(CO)_4$. Получение карбинола проводят при 100-200 атмосферных давлениях и при 200-250 °С, а его разложение - без доступа воздуха при атомном давлении и около 200 °С. Разложение $Ni(CO)_4$ используют также для получения никелевых покрытий и изготовления различных изделий (разложение на нагретой матрице) [3].

В современных "автогенных" процессах плавка осуществляется за счет тепла, выделяющегося при окислении сульфидов воздухом, обогащенным кислородом. Это позволяет отказаться от углеродистого топлива, получить газы, богатые SO_2 , пригодные для производства серной кислоты или элементарной серы, а также резко повысить экономичность процесса. Наиболее совершенно и перспективно окисление жидких сульфидов. Все более распространяются процессы, основанные на обработке никелевых концентратов растворами кислот или аммиака в присутствии кислорода при повышенных температурах и давлении (автоклавные процессы). Обычно Никель переводят в раствор, из которого выделяют его в виде богатого сульфидного концентрата или металлического порошка (восстановлением водородом под давлением) [3].

Из силикатных (окисленных) руд никель также может быть сконцентрирован в штейне при введении в шихту плавки флюсов - гипса или пирита. Восстановительно-сульфидирующую плавку проводят обычно в шахтных печах; образующийся штейн содержит 16-20% Ni, 16-18% S, остальное - Fe. Технология извлечения никеля из штейна аналогично описанной выше, за исключением того, что операция отделения Cu часто выпадает. При малом содержании в окисленных рудах Co их

целесообразно подвергать восстановительной плавке с получением ферроникеля, направляемого на производство стали. Для извлечения никеля из окисленных руд применяют также гидрометаллургические методы - аммиачное выщелачивание предварительно восстановленной руды, сернокислотное автоклавное выщелачивание и других [3].

Общие запасы никеля в рудах на начало 1998 г. оцениваются в количестве 135 млн т., в том числе достоверные — 49 млн.т. Основные руды никеля — никелин (купферникель) $NiAs$, миллерит NiS , пентландит $(FeNi) 9S8$ — содержат также мышьяк, железо и серу; в магматическом пирротине также встречаются включения пентландита. Другие руды, из которых тоже добывают Ni , содержат примеси Co , Cu , Fe и Mg . Иногда никель является основным продуктом процесса рафинирования, но чаще его получают как побочный продукт в технологиях других металлов. Из достоверных запасов, по разным данным, от 40 до 66 % никеля находится в «окисленных никелевых рудах» (ОНР), 33 % — в сульфидных, 0,7 % — и прочих. По состоянию на 1997 г. доля никеля, произведённого переработкой ОНР, составила порядка 40 % от общемирового объёма производства. В промышленных условиях ОНР делят на два типа: магнезиальные и железистые.

Тугоплавкие магнезиальные руды, как правило, подвергают электроплавке на ферроникель (5-50 % $Ni+Co$, в зависимости от состава сырья и технологических особенностей) [4].

Наиболее железистые — латеритовые руды перерабатывают гидрометаллургическими методами с применением аммиачно-карбонатного выщелачивания или сернокислотного автоклавного выщелачивания. В зависимости от состава сырья и применяемых технологических схем конечными продуктами этих технологий являются: закись никеля (76-90 % Ni), синтер (89 % Ni), сульфидные концентраты

различного состава, а также металлические никель электролитный, никелевые порошки и кобальт.

Менее железистые — нонтронитовые руды плавят на штейн. На предприятиях, работающих по полному циклу, дальнейшая схема переработки включает конвертирование, обжиг Фанштейна, электроплавку закиси никеля с получением металлического никеля. Попутно извлекаемый кобальт выпускают в виде металла и/или солей. Еще один источник никеля: в золе углей Южного Уэльса в Англии — до 78 кг никеля на тонну. Повышенное содержание никеля в некоторых каменных углях, сланцах говорит о возможности концентрации никеля ископаемым органическим веществом. Причины этого явления пока не выяснены [4].

Основную массу никеля получают из гарниерита и магнитного колчедана. Силикатную руду восстанавливают угольной пылью во вращающихся трубчатых печах до железоникелевых окатышей (5—8 % Ni), которые затем очищают от серы, прокалывают и обрабатывают раствором аммиака. После подкисления раствора из него электролитически получают металл.

Карбонильный способ (метод Монда). Вначале из сульфидной руды получают медно-никелевый штейн, над которым пропускают СО под высоким давлением. Образуется легколетучий тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, термическим разложением, которого выделяют особо чистый металл [4].

Алюминотермический способ восстановления никеля из оксидной руды:



1.2. Свойства никеля

В земной коре содержится 0,008% никеля. Это достаточно прочный и вязкий металл. Он не испытывает полиморфных превращений и вплоть до

температуры плавления имеет ГЦК решетку. Никель ферромагнитен, точка Кюри 358°C . Одним из важных магнитных свойств этого металла является магнитострикция, то есть относительное изменение длины магнитного тела при намагничивании. В зависимости от напряженности магнитного поля никель соответственно укорачивается. Никель сохраняет пластические свойства, как при высокой, так и при очень низкой температуре. Никель хорошо обрабатывается в горячем и холодном состояниях. После холодной деформации он наклепывается и сильно упрочняется. Наклеп может быть снят путем отжига при температуре выше температуры рекристаллизации (в зависимости от степени чистоты $200 - 600^{\circ}\text{C}$). Отжиг снижает прочность никеля и повышает его пластичность [4].

Никель (лат. *Niccolum*), Ni-химический элемент первой триады VIII группы периодической системы Менделеева, атомный номер 28, атомная масса 58,70; серебристо-белый металл, ковкий и пластичный. Природный Никель состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ^{58}Ni (67,76%), ^{60}Ni (26,16%), ^{61}Ni (1,25%), ^{63}Ni (3,66%), ^{64}Ni (1,16%)[3].

В химические отношения Ni сходен с Fe и Co, но также и с Cu и благородными металлами. В соединениях проявляет переменную валентность (чаще всего 2-валентен). Никель - металл средней активности. Поглощает (особенно в мелкораздробленном состоянии) большие количества газов (H_2 , CO и других); насыщение никеля газами ухудшает его механические свойства. Взаимодействие с кислородом начинается при 500°C ; в мелкодисперсном состоянии Никель пирофорен - на воздухе самовоспламеняется. Из оксидов наиболее важен NiO - зеленоватые кристаллы, практически нерастворимые в воде. Гидрооксид выпадает из растворов никелевых солей при прибавлении щелочей в виде объемистого осадка яблочно-зеленого цвета. При нагревании Никель соединяется с галогенами, образуя NiX_2 . Сгорая в парах серы, дает сульфид, близкий по

составу к Ni_3S_2 . Моно сульфид NiS может быть получен нагреванием NiO с серой.

С азотом никель не реагирует даже при высоких температурах (до 1400°C). Растворимость азота в твердом никеле приблизительно 0,07% по массе (при 445°C). Нитрид Ni_3N может быть получен пропусканием NH_3 над NiF_2 , NiBr_2 или порошком металла при 445°C . Под действием паров фосфора при высокой температуре образуется фосфид Ni_3P_2 в виде серой массы. В системе $\text{Ni} - \text{As}$ установлено существование трех арсенидов: Ni_5As_2 , Ni_3As (минерал маухерит) и NiAs . Структурой никель-арсенидного типа (в которой атомы As образуют плотнейшую гексагональную упаковку, все октаэдрические пустоты которой заняты атомами Ni) обладают многие металлоиды. Неустойчивый карбид Ni_3C может быть получен медленным (сотни часов) науглероживанием (цементацией) порошка никеля в атмосфере CO при 300°C . В жидком состоянии никель растворяет заметное количество C , выпадающего при охлаждении в виде графита. При выделении графита никель теряет ковкость и способность обрабатываться давлением [3].

В ряду напряжений Ni стоит правее Fe (их нормальные потенциалы соответственно $-0,44\text{ В}$ и $-0,24\text{ В}$) и поэтому медленнее, чем Fe , растворяется в разбавленных кислотах. По отношению к воде никель устойчив. Органические кислоты действуют на никель лишь после длительного соприкосновения с ним. Серная и соляная кислоты медленно растворяют никель; разбавленная азотная - очень легко; концентрированная HNO_3 пассивирует никель, однако в меньшей степени, чем железо [3].

При взаимодействии с кислотами образуются соли 2-валентного Ni . Почти все соли Ni (II) и сильных кислот хорошо растворимы в воде, растворы их вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Трудно растворимы соли таких сравнительно слабых кислот, как угольная и

фосфорная. Большинство солей никеля разлагается при прокаливании (600- 800°C). Одна из наиболее употребительных солей - сульфат NiSO_4 кристаллизуется из растворов в виде изумрудно-зеленых кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - никелевого купороса. Сильные щелочи на никель не действуют, но он растворяется в аммиачных растворах в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с образованием растворимых аммиакатов, окрашенных в интенсивно-синий цвет; для большинства из них характерно наличие комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_4)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]$. На избирательном образовании аммиакатов основываются гидрометаллургические методы извлечения Никеля из руд. NaOCl и NaOBr осаждают из растворов солей Ni (II), гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_3$ черного цвета. В комплексных соединениях Ni , в отличие от Co , обычно 2-валентен. Комплексное соединение Ni с диметилглиоксимом $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2\text{Ni}$ служит для аналитического определения Ni [3].

При повышенных температурах никель взаимодействует с оксидами азота, SO_2 и NH_3 . При действии CO на его тонкоизмельченный порошок при нагревании образуется карбинол $\text{Ni}(\text{CO})^4$. Термической диссоциацией карбинола получают наиболее чистый Никель [3].

Полуфабрикаты из никеля, по обычной технологии, содержат большое количество (более 15) различных примесей, отрицательно влияющих на их качество. Примеси углерода, серы и кислорода являются вредными, так как эти примеси мало растворимы в никеле и отрицательно влияют на его деформацию в холодном и горячем состояниях. Не менее существенным недостатком, присущим полуфабрикатам из никеля и его сплавов, выплавленных в открытых индукционных печах, является наличие в них большого количества неметаллических включений, раковин, пор и других дефектов, которые могут стать источником газовой выделенности или натекания [5].

Наиболее эффективным средством борьбы с указанными дефектами является переплав никеля и его сплавов в вакууме (в вакуумных индукционных или электронно лучевых печах). Переплав никеля и его сплавов в печах с остаточным давлением 10^{-1} Па и ниже позволяет полностью избавиться от волосовин и других механических дефектов, а также резко сократит и содержание многих вредных примесей и газов.

По сравнению с медью никель более эффективно очищается от примесей, особенно от газов, и его прочностные свойства меняются при этом более значительно. Кроме того, с повышением степени чистоты никеля резко уменьшается разброс его свойств, в том числе пластических. Следовательно, крайне необходимые вакуумному приборостроению проволока, лента и другие полуфабрикаты из никеля с достаточно стабильными свойствами можно получить только при использовании чистейшего никеля с определенными упрочняющими присадками.

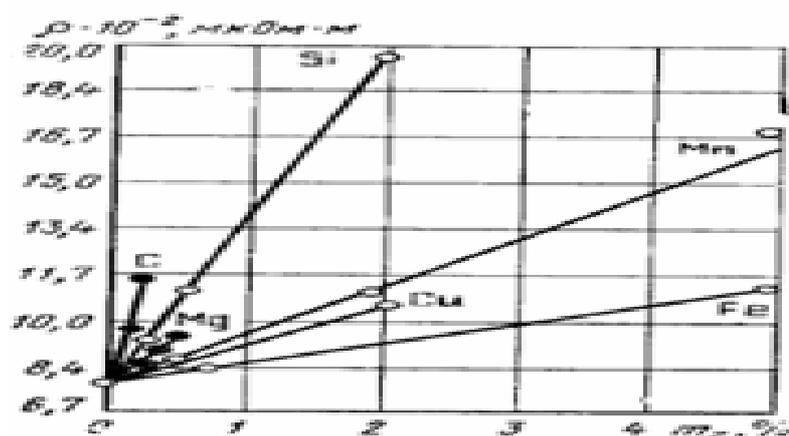


Рис. 4. Влияние различных примесей в никеле на его сопротивление при 20°C

[5]

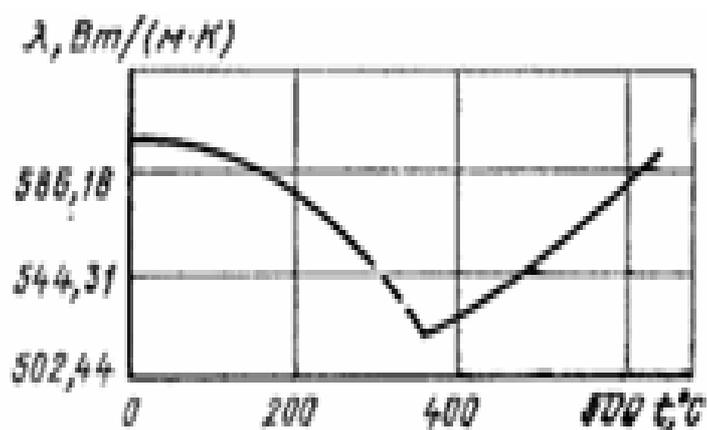


Рис. 5. Зависимость теплопроводности никеля от температуры [5]

Температурная зависимость твердости никеля чистого и с присадками показана на рис. 6. Из графика следует, что резкое падение твердости начинается с температуры 600°C., тогда как падение прочности с 350°C.

Влияние примесей в никеле на его удельное электросопротивление при 20° С приведено на графиках-рис. 4; на теплопроводность- на рис. 5.

При комнатной температуре никель весьма устойчив к влиянию окружающей атмосферы. Только при длительном пребывании во влажном воздухе на обычно серебристо-белой поверхности металла появляется бледно-желтый налет [5].

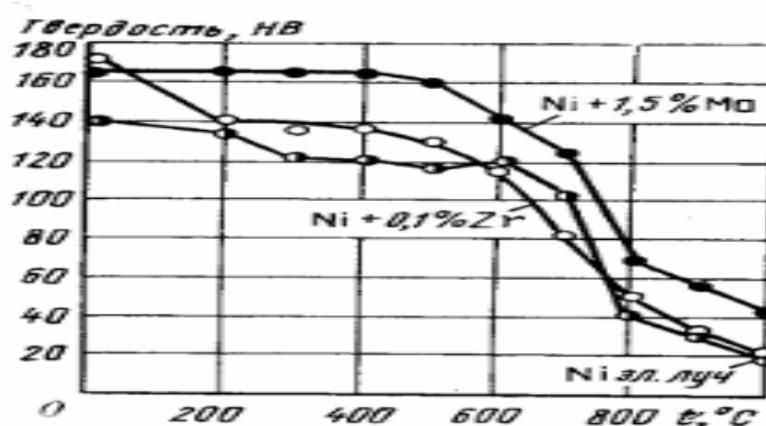


Рис. 6. Температурная зависимость твердости никеля электронно-лучевой плавки (НЭ); никеля, легированного 1,5% Мо (НМо) и никеля легированного 0,10% циркония [5]

1.3. Методы исследования поверхности никеля

Сложность реализации условий сборки низко размерных систем никеля, прежде всего, определяется его малой летучестью. Так, близкие к равновесным условия в системе пар-конденсат можно получить, если осаждают паровые потоки никеля с давлением 1,3 Па при температуре ростовой поверхности, превышающей температуру плавления (~1800 К) [6]. Если же воспользоваться более низкой температурой ростовой поверхности (~1000 К), давление паров осаждаемого никеля должно соответствовать примерно 10-8 Па [6]. Очевидно, организовать столь слабые стационарные потоки осаждаемого вещества чрезвычайно сложно. Следовательно, необходимо стимулировать испарение атомов, привлекая дополнительные факторы воздействия на ростовую поверхность [7]. В этой связи отметим, что при формировании паровых потоков посредством магнетронного распыления на постоянном токе близость к термодинамическому равновесию достигается не только предельно слабыми осаждаемыми потоками и повышенной температурой ростовой поверхности, но и другими физическими процессами. Так со стороны магнетронных распылителей действует на ростовую поверхность поток вторичных электронов, приводящий к ее дополнительному разогреву примерно на 30-50% [6,8]. Кроме этого, относительно высокая средняя энергия распыленных атомов (~ 5 эВ) [6,9], а также воздействие на атомы частиц плазмы с повышенной энергией снижают вероятность их полной 3 термической аккомодации на ростовой поверхности. В этом случае можно говорить о том, что в системе плазма-конденсат энергия десорбции снижается до эффективного значения [10]:

$$E = E_d - \delta E \quad (2)$$

где δE – статистическая добавка, которая определяется средним значением E и дисперсией $Q^2 = (\delta E - E)$. При этом в качестве критерия

близости к равновесию можно использовать стремящееся к нулю пресыщение в виде [10]:

$$E = (n_a - n_e) / n_e \quad (3)$$

где $n_e = \frac{Q}{kT} \exp(-E/(kT))$ - равновесная концентрация атомов непосредственно над ростовой поверхностью; Q - коэффициент, зависящий от температуры ростовой поверхности T_s и летучести металла [6]; N_a - текущая концентрация атомов над ростовой поверхностью.

Пресыщение является весьма чувствительным параметром по отношению энергии десорбции и при малых ее значениях стремится к нулю. Как показали результаты проведенных нами экспериментов по конденсации меди [11-12], указанных выше факторов достаточно для реализации достаточно слабых пресыщений.

Получение конденсатов никеля производилось в вакуумной камере, укомплектованной тремя магнетронами на постоянном токе и масс-спектрометром остаточных газов MX7304A, абсолютная чувствительность которого составляет ~ 10 - 12 Па. Прежде всего, в работе была экспериментально подобрана такая предельно малая мощность разряда ($P_w = 3.4$ Вт) магнетронного распылителя никеля, при которой появлялись первые признаки зарождения конденсата. При этом в формировании предельно слабых осаждаемых потоков никеля важную роль играло повышенное давление рабочего газа (давление аргона $P_{Ar} = 4.9$ Па), приводящее к частичному рассеянию распыленного потока.

В силу предельно слабого осаждаемого потока и соответствующей повышенной вероятности образования примесных фаз при сборке, в работе значительное внимание уделено очистке рабочего газа. С этой целью применялся беспроточный вариант напуска газа, а также продолжительное распыление (~ 26 часов) двумя другими магнетронами титана, конденсат которого поглощал химически активные газы.

Определение состава и 4 парциального давления остаточных химически активных газов в зависимости от времени осаждения титана производились по методике, изложенной в [13]. Суммарное парциальное давление химически активных газов составляло $\sim 8 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ Па. При этом

на основании масс- спектра остаточных газов - можно утверждать, что они содержат H_2 (массовое число 2), CH_4 и возможно. O (массовые числа 12, 13, 14, 15 и 16), H_2O (массовые числа 17 и 18), CO и N_2 (массовые числа 28 и 29), Ar (массовое число 40) и углеводороды (массовые числа 13, 14, 15, 16 и 43) [13]. Повышенная концентрация H_2 и отсутствие атомарного водорода подтверждает существенно более интенсивное поглощение газов в атомарном виде [6]. По этой причине в силу отсутствия молекулярного кислорода можно утверждать, что и атомарный кислород присутствует в пренебрежимо малых количествах. С другой стороны, суммарная интенсивность кислородосодержащих компонент с массовыми числами 17, 18, 28 и 29 составляет всего лишь 12% от суммарной интенсивности всех остаточных газов. Следовательно, изложенные выше факты указывают на пренебрежимо малую вероятность образования окислов никеля при его взаимодействии в процессе конденсации с остаточными газами.

Системы разрозненных nano кристаллов, сформированные на сколах (001) KCl укреплялись аморфными углеродными слоями и затем отделялись от подложки посредством растворения последней в воде. Структура и фазовый состав конденсатов исследовались при помощи растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции электронов.

Атом представляет собой систему из ядра и электронов, сдерживаемую электростатическим притяжением. Энергия атома (точнее, его электронной оболочки) может иметь только определенные значения, которые называются термами, или уровнями. Состояние с самой низкой энергией называется основным, остальные - возбужденными. Схема уровней энергии атома водорода показана на рис. 13, где каждая черточка изображает уровень (нижняя – основной). Расстояния уровней от основного пропорциональны энергии атома, отсчитываемой от энергии основного состояния [11].

Атом может изменять свою энергию, переходя из одного состояния в другое. Обычно это связано с изменением движения самого внешнего электрона. Переходы с более высоких уровней на более низкие могут происходить самопроизвольно, без внешнего воздействия, а разница энергии излучается с «порцией» светового излучения, называемой *квантом*. Частота излучаемого света пропорциональна энергии кванта. Поскольку различным переходам соответствуют строго определенные изменения энергии, атом излучает кванты лишь определенных частот, которые и дают отдельные линии в спектре. Переходы «вверх», т. е. с нижних уровней на верхние, самопроизвольно совершаться не могут; для их осуществления необходим внешний источник энергии (например, кванты соответствующей частоты). Такой процесс называется *поглощением* [11].

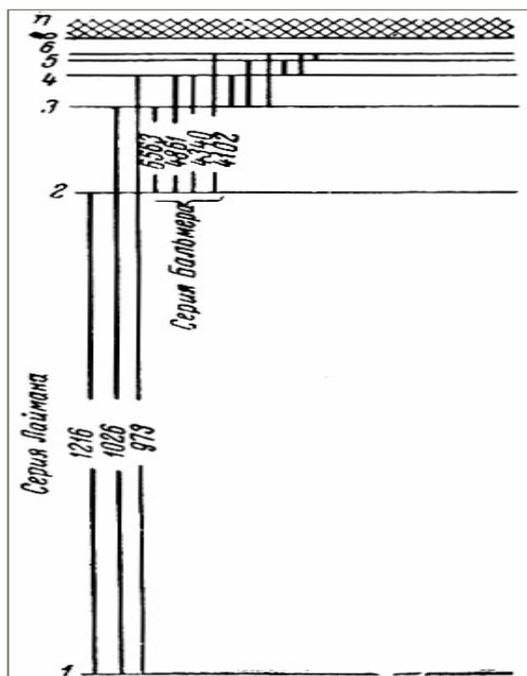


Рис. 4. Схема уровней атома водорода

Число уровней энергии атома бесконечно велико; они сгущаются у предела, который соответствует энергии, при которой электрон совсем отделяется от атома. Совокупность линий, образующихся при переходах на данный уровень со всех более высоких, называется спектральной серией. Так, у водорода имеется серия Лаймана, соответствующая переходам на первый уровень, серия Бальмера, образующаяся при переходах на второй уровень, и т. д. Поскольку первый уровень отстоит очень далеко от остальных, переходы на него сопровождаются большим изменением энергии, и кванты Лаймановской серии лежат в далекой ультрафиолетовой области. Например, линия L_{α} , образующаяся при переходе со второго уровня на первый, имеет длину волны 1216Å^1 , тогда как фиолетовой части спектра соответствует длина волны около 4000Å . Линии серии Бальмера - H_{α} (6563Å), H_{β} (4861Å) и другие, лежат в видимой части спектра. Остальные серии водорода расположены в инфракрасной области.

У большинства атомов энергетические уровни расщепляются на несколько близко расположенных подуровней. Поэтому линии часто

состоят из двух или трех компонентов и более, вследствие чего они называются дублетами, триплетами и т. д. или, в общем - мультиплетами. Одиночные линии называются синглетами. В сложных атомах расщепление уровней может быть очень сильным. Уровни атома водорода тоже состоят из двух подуровней, но энергии их практически одинаковы [11].

Сопоставляя спектр и схему уровней атома какого-либо элемента, можно заметить, что не всем переходам соответствуют наблюдаемые линии; некоторые переходы вообще не происходят. Такие переходы называются запрещенными. Разрешенные переходы соответствуют строго определенным соотношениям между энергетическими уровнями, называемым правилами отбора. Следует отметить, что переходы, нарушающие правила отбора, не являются абсолютно запрещенными: при некоторых условиях соответствующие линии все же могут наблюдаться. "Степень" запрещенности лучше всего характеризовать тем временем, которое в среднем должно пройти, пока атом сможет самопроизвольно совершить данный переход. Для разрешенного перехода это время составляет обычно 10^{-7} - 10^{-8} сек. Но чтобы совершить запрещенный переход, атом должен находиться в верхнем состоянии гораздо дольше - от 10^{-3} сек до нескольких суток и более, в зависимости от степени запрещения. Если с некоторого уровня нет разрешенных переходов "вниз", то атом при определенных условиях может находиться там сравнительно долго. Такие уровни называются метастабильными. У большинства элементов и их ионов низкие уровни, близкие к основному, являются метастабильными [11].

Запрещенные линии обычно обозначаются символом элемента в квадратных скобках, причем римская цифра указывает степень ионизации. Например, [OH] означает запрещенную линию ионизованного кислорода, а

[ОШ]- запрещенную линию дважды ионизованного кислорода. Для разрешенных линий квадратные скобки не ставятся.

Чтобы атом мог излучить квант, он должен оказаться на каком либо из возбужденных уровней, т. е. ему нужно сообщить энергию, соответствующую разности энергий рассматриваемого уровня и исходного. Эта энергия может быть сообщена атому или при поглощении им кванта, или при столкновении его с другой частицей, главным образом с электроном. При этом энергия электрона должна быть больше энергии соответствующего перехода. Средняя энергия частиц пропорциональна абсолютной температуре газа. Однако даже если средняя энергия недостаточна для возбуждения, в газе всегда есть электроны с необходимой энергией, но число их быстро уменьшается с ростом энергии. Поэтому число возбуждений уровня, энергия которого заметно больше средней, будет относительно мало [11].

Удар иона или нейтрального атома также может перевести атом в возбужденное состояние, но для этого энергия иона должна быть в сотни или тысячи раз больше энергии уровня, потому что тяжелая частица, всегда передает легкому электрону атома только очень малую часть своей энергии. Поэтому возбуждение тяжелыми частицами обычно не имеет значения в астрофизических условиях, кроме тех случаев, когда энергия уровня исключительно мала.

Если электрон столкнется с возбужденным атомом, последний может передать ему свою энергию. Тогда атом перейдет в более низкое состояние без излучения кванта, а столкнувшийся электрон отскочит с увеличенной энергией. Такой процесс называется ударом второго рода, в отличие от процесса возбуждения атома при столкновении (удары первого рода). Удары второго рода существенны в плотных газах, где промежуток времени между столкновениями атомов меньше, чем время жизни атома в возбужденном состоянии. В этом случае атомы сталкиваются, прежде чем

успевают излучить, так что удары второго рода заметно ослабляют излучение. Для метастабильных уровней, с которых нет разрешенных переходов "вниз" и на которых поэтому атом находится значительно дольше, удары второго рода могут быть существенны и при низкой плотности. Именно поэтому мы не наблюдаем в лаборатории линий, соответствующих запрещенным переходам: возбуждение обычно заканчивается ударом второго рода, а не излучением. В очень разреженном газе интервал между столкновениями может стать сравнимым со временем существования в метастабильном состоянии, и запрещенные линии появятся. Как будет видно из дальнейшего, именно такие условия осуществляются в туманностях [11].

Если электрон приобретет большую энергию, чем предел термов, он оторвется от атома. Такой процесс называется ионизацией. Ионизация атома может произойти и при поглощении кванта, и при столкновении с быстрым электроном. Свободный электрон, не связанный с атомом, может иметь любую энергию. Поэтому, в отличие от переходов внутри атома, где могут поглощаться кванты только определенной частоты, ионизация может быть произведена любым квантом, энергия которого больше необходимой для перехода от исходного уровня к энергии ионизации. Например, атом водорода, находящийся на первом уровне, может поглотить любой квант, длина волны которого меньше 912 А, а со второго уровня - квант с длиной волны меньше 3646 А. Если энергия кванта больше, чем необходимо для отрыва электрона, то избыток энергии переходит в кинетическую энергию вырванного электрона. Ионизация ударом возможна только в случае, если энергия ударяющего электрона больше необходимой для отрыва. Чем выше температура газа, тем большее число электронов имеет необходимую энергию, тем чаще происходят ионизации и тем больше при прочих равных условиях доля ионизованных

атомов. Тяжелая частица может ионизовать атом только при больших энергиях, значительно превышающих энергию ионизации.

Если газ имеет очень высокую температуру или находится в сильном поле излучения, то раньше, чем он успеет поймать электрон обратно, от него может быть оторван второй, третий электрон и т. д. Так могут появиться многократно ионизованные атомы. Однако отрыв каждого следующего электрона требует все большей энергии, так как заряд иона возрастает. Поэтому для многократной ионизации нужна очень высокая температура газа или источника ионизирующего излучения [11].

Процесс, обратный ионизации, называется рекомбинацией. Он представляет собой захват электрона ионом. Электрон может быть захвачен атомом на любой уровень. Поэтому атом, образовавшийся в результате рекомбинации, может быть как возбужденным, так и невозбужденным. При рекомбинации должна выделиться энергия, равная разности энергий свободного и связанного электрона, обычно в виде кванта. Если рекомбинирует электрон с малой энергией, то частота кванта близка к пределу серии соответствующего уровня. Чем больше энергия рекомбинирующего электрона, тем больше частота излучаемого кванта. Поскольку свободные электроны могут иметь любую энергию, спектр, излучаемый при рекомбинациях, имеет вид сплошной полосы, начинающейся сразу за пределом серии и тянущийся, постепенно ослабевая, в сторону больших частот. Такой спектр называется континуумом. Ослабление яркости вызвано тем, что доля быстрых электронов всегда падает с увеличением их энергии. Чем выше температура газа, тем больше средняя энергия рекомбинирующих электронов и тем медленнее спадает интенсивность за пределом серий.

Выше мы уже говорили, что атом способен излучать свет не только при рекомбинации, но и при переходах с одного энергетического уровня на

другой. Оказывается, что и свободный электрон, двигаясь в электрическом поле иона, также способен испускать излучение [11].

Свободный электрон движется в поле иона по гиперболической орбите, причем разным энергиям соответствуют разные орбиты. Подобно тому, как при переходе связанного в атоме электрона с одной эллиптической орбиты на другую излучается, или поглощается квант, возможно излучение или поглощение кванта при переходе электрона с одной гиперболической орбиты на другую. Такой процесс называется свободно-свободным переходом. Поскольку энергия обеих орбит может иметь любые значения, излучение и поглощение при свободно-свободных переходах происходят в непрерывном спектре. Изменение энергии при свободно-свободных переходах обычно составляет небольшую долю полной энергии электрона, так что энергия излучаемых квантов меньше средней энергии электронов. При не очень высокой температуре свободно-свободное излучение газа сосредоточено в области длинных волн - от инфракрасных лучей до радиоволн [11].

До сих пор мы говорили об излучении и поглощении света отдельными атомами. В действительности же всегда наблюдается излучение целого слоя газа. Если слой газа прозрачен во всех частотах, излучение отдельных атомов будет просто суммироваться. Оно будет состоять из ярких линий на фоне менее яркого непрерывного спектра, образующегося при рекомбинациях на различные уровни и при свободно-свободных переходах. Но если увеличивать толщину слоя газа, то часть излучения будет им поглощаться. В первую очередь будут поглощаться кванты, образующие линии, и поэтому линии будут менее контрастны на фоне непрерывного спектра. Если однородный слой будет практически непрозрачен во всех частотах, то линии исчезнут. Излучение будет иметь непрерывный спектр, зависящий только от температуры, и максимум интенсивности в этом спектре будет смещаться в сторону коротких волн

при возрастании температуры слоя газа. Одновременно будет увеличиваться общее количество энергии, излучаемой единицей поверхности. Излучение звезд усложнено тем, что слой не однороден - температура и плотность его растут с глубиной. Поэтому в спектре звезд имеются темные линии, и общий ход интенсивности в нем не совпадает со спектром непрозрачного слоя газа [11].

1.4 Физические основы оже - спектрального метода

Поверхность никеля должна быть вначале химически очищена путем погружения никелевой детали в раствор, содержащий 750 мл серной кислоты, 1 000 мл концентрированной азотной кислоты, 50 г хлористого натрия и 900 мл дистиллированной воды. После травления в этом растворе деталь следует тщательно промыть и высушить, после чего подвергать термообработке (обезгаживанию) во влажном водороде при температуре 1050°C в течение 30 мин. Поверхность никеля является катализатором реакции разложения углеводородов на углерод и водород. Эта реакция протекает при 850°C .

Поверхность никеля будем считать однородной и примем, что первая стадия является медленной, все остальные - быстрыми. Кроме того, предположим, что в области температур $800 - 900^{\circ}\text{C}$ доля покрытия поверхности никеля радикалами CH_2 незначительна. На поверхности никеля, палладия, платины молекулярный азот N_2 образует комплексы с линейной конфигурацией: $\text{M}-\text{NN}$. На поверхности никеля марганцовистого, хромеля и нихрома восстановленная пленка состоит, в основном, из чистого никеля. На поверхности никеля, содержащего серу, значительно снижается перенапряжение водорода. Этим, вероятно, и объясняются низкие напряжения о растяжения в покрытиях, так как в соответствии с результатами работы причиной возникновения таких напряжений является распад метастабильного твердого раствора водорода в металле.

Получение образцов никеля с поверхностью, свободной от примесей позволило изучить сегрегацию серы и углерода в ходе термической обработки, при фазовых переходах в никеле, а также при переносе водорода сквозь никелевую мембрану [12].

Изучение элементного состава поверхности никеля в ходе вакуумного отжига проводили при последовательном повышении температуры от комнатной до 923 К. Время отжига на каждой ступени 40 мин. Оже-спектры снимали при температуре отжига. Обнаружено, что отжиг образца при температурах ниже точки Кюри ($T = 633$ К) не приводит к загрязнению поверхности. В районе (фазового перехода ферро-парамагнетик наблюдалась сегрегация серы: никель 93%, сера 7%, степень заполнения поверхности никеля серой $Ni \phi S = 0,27$. Эта сегрегация обратима, т.к. при снижении температуры пик серы в Оже-спектре исчезал. Сегрегации углерода в районе точки Кюри не обнаружено [12].

Эксперименты по изучению влияния на сегрегацию серы потоков водорода сквозь никелевую мембрану проводили при температуре 1073 К и входном давлении водорода 10 Па. Оже-анализ выходной поверхности после достижения стационарного состояния диффузии дал состав: никель 83%, сера 17%. После охлаждения до комнатной температуры элементный состав изменился: никель 55%, сера 6%, углерод 39% [12].

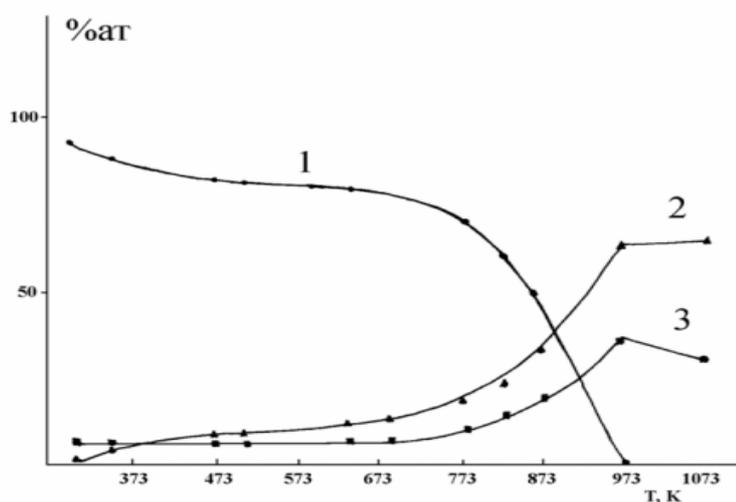


Рис. 5. Изменение элементного состава поверхности никелевого образца температурой [12]

В ходе вакуумного отжига изменяется элементный состав не только чистой, но и загрязненной поверхности. Изучение примусного состава поверхности мембраны, содержащей никель, серу и углерод (образцы нагревали до температуры 1073 К с шагом 50°, время отжига 40 мин. (1 час. при каждой температуре) показало (рис. 5), что при температуре 973 К поверхность мембраны освобождается от углерода (освобождение от серы возможно при температурах выше 1273 К), по-видимому, за счет перехода с поверхности в твердый раствор.

Таким образом, данные Оже- спектроскопии показывают, что элементный состав поверхности никелевой мембраны может изменяться в широких пределах в ходе вакуумного отжига и прохождения водорода сквозь мембрану. Наличие примесей в объеме материала и их способность среагировать под действием водорода не позволяет добиться долговременной чистоты поверхности никелевой мембраны [12].

1.5. Технологические и эксплуатационные свойства

В атмосферных условиях никель один из наиболее коррозионных стойких металлов. Это связано с тем, что в начальной стадии окисления на его поверхности образуется тонкая и прочная защитная пленка, которая препятствует дальнейшему окислению и коррозии. Никель сохраняет высокую коррозионную стойкость и при нагревании [11].

Он коррозионо устойчив в расплавах щелочей, в нейтральных и щелочных растворах солей, соляной, серной, азотной, уксусной и угольной кислот. В то же время на никель сильно действуют азотная (за исключением концентрированной) и азотистая кислоты. В разбавленных органических кислотах и других органических соединениях никель достаточно стоек. Он пригоден для изготовления аппаратуры, работающей

при нормальной температуре в контакте с серной и разбавленной соляной кислотами. Маркировка технического никеля Н-0 (99,99% Ni), Н-1, Н-2, Н-3, Н-4 (97,6%Ni).

Большая часть никеля применяется в качестве легирующих добавок для производства различных сплавов с железом, цинком, кобальтом, медью и другими металлами. В качестве конструкционного материала технический никель применяют для изготовления химического оборудования, в частности резервуаров и цистерн химических реагентов, для транспортировки щелочей и других химических и пищевых продуктов [11].

Никелевые сплавы - кислотостойкие, жаростойкие и жаропрочные материалы. Наибольшее распространение получили сплавы на никелевой основе в сочетании с медью, хромом, молибденом, железом, титаном, бериллием. Важнейшие легирующие элементы растворимы в никеле, поэтому основные конструкционные сплавы на его основе, обладая хорошей прочностью и удовлетворительной пластичностью, подвергаются всем видам обработки в горячем и холодном состояниях: ковке, прокатке, штамповке. Никелевые сплавы можно условно разделить на 4 группы: - конструкционные (кислотостойкие), - электротехнические, - сплавы с особыми свойствами, - жаропрочные.

Примеси кобальта, железа, меди и кремния, образующие с никелем твердые растворы, содержащиеся обычно в небольших количествах, практически не влияют на его технологические свойства.

Сварка сплавов никеля связана с серьезными затруднениями, вызванными их особыми физико-химическими свойствами. Большая склонность к образованию пор связана с резким изменением растворимости кислорода, азота и водорода при переходе металла из твердого в жидкое состояние. При попадании этих газов в сварочную ванну могут проходить реакции типа [11]:



При сварке никеля и его сплавов пористость швов вызывается азотом, кислородом и водородом. В условиях дуговой сварки никеля высокой чистоты в среде аргона основным источником пор является азот, который растворяется в жидком металле в больших количествах и практически нерастворим в твердом никеле. К образованию пор в металле шва приводит объемное содержание в защитной атмосфере более 0,05% азота. Кислород при взаимодействии с водородом может вызвать появление пор. Он также способствует появлению пор в присутствии углерода. Протекание вышеуказанных реакций особенно вероятно при охлаждении, когда в связи с уменьшением растворимости NiO выделяется в виде самостоятельной фазы. Поэтому эти реакции могут вызывать не только пористость, но и охрупчивание никеля из-за образования микротрещин, вызванного высоким давлением газообразных продуктов реакции (водородная болезнь). Важным условием получения беспористых швов при сварке никеля и его сплавов являются чистота свариваемых кромок, поверхности электродной проволоки, основного металла и сварочных материалов (флюсов, покрытий электродов, защитных газов); раскисление никеля в процессе сварки и связывание водорода. Эта задача решается путем введения в сварочную ванну сильных раскислителей (алюминия, титана и др.), а также применением флюсов или покрытий, способных связывать оксиды никеля или переводить водород в стойкие летучие соединения НР или гидроксид ОН (введение во флюсы и покрытия электродов TiO₂, ZrO₂, CaF₂ и др.). По указанной причине технология сварки должна обеспечивать надежную защиту зоны сварки от атмосферного воздуха, хорошее раскисление и дегазацию сварочной ванны. Эффективная мера предотвращения пористости - сварка короткой

дугой (до 1,5 мм), что резко уменьшает подсос газов из атмосферы [11].

Высокая склонность металла к образованию кристаллизационных трещин связана с образованием по границам крупных зерен, имеющих транскристаллитное строение, легкоплавких эвтектик типа $\text{Mo}_3 + \text{Ni}$ ($T_{\text{пл}} = 645^\circ\text{C}$), $\text{Mo}_3\text{P} + \text{Ni}$ ($T_{\text{пл}} = 880^\circ\text{C}$). Для предотвращения возникновения таких трещин в основном металле и сварочных материалах ограничивают содержание вредных примесей и вводят элементы, связывающие серу в более тугоплавкие соединения: до 5% Mn и до 0,1% Mg. Для ограничения роста зерна сварку ведут на ограниченной погонной энергии и вводят в небольшом количестве в металл шва модификаторы (титан, алюминий, молибден), измельчающие его структуру. При многопроходной сварке последующие швы необходимо накладывать после полного охлаждения.

Оже - спектральный метод

Эффект, на котором основан ОЭС, был открыт в 1925 году французским физиком Пьером.

Суть его состоит в следующем. Оже - процесс можно разделить на две стадии. Первая – ионизация атомов внешним излучением (рентгеновским, быстрыми электронами, ионами) с образованием вакансии на одной из внутренних оболочек. Такое состояние атома неустойчиво, и на второй стадии происходит заполнение вакансии электроном одной из вышележащих уровней энергии атома. Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения, но может быть передана третьему атомному электрону, который в результате вылетает из атома, т. е. наблюдается Оже - эффект [13].

На рис. 6. показан фрагмент электронной структуры атома, в состав которого входят три электронных уровня, частично или полностью

заняты электронами (на рис. 6 они обозначены как K , L_1 , L_2). Если атом обстреливается ускоренными электронами e , энергия которых выше потенциала ионизации уровня K , то существует вероятность ионизации этого уровня, в результате чего на нем образуется вакансия (обозначена светлым кружком). Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня L_1 (переход обозначен стрелкой 1). При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях K и L_1 . В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия без излучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся, например, на уровне L_2 . Если этой энергии будет достаточно, то произойдет ионизация уровня L_2 , в результате чего будет испущен электрон (стрелка 2 на рис. 6). Реализация второй возможности и есть собственно Оже - процесс, а эмитируемый электрон называют Оже - электроном.

Оказывается, что, измерив энергию такого электрона, можно определить, какому элементу Периодической таблицы Менделеева соответствуют обстреливаемые электронным пучком атомы. Такая возможность объясняется тем, что энергия Оже- электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна [13].

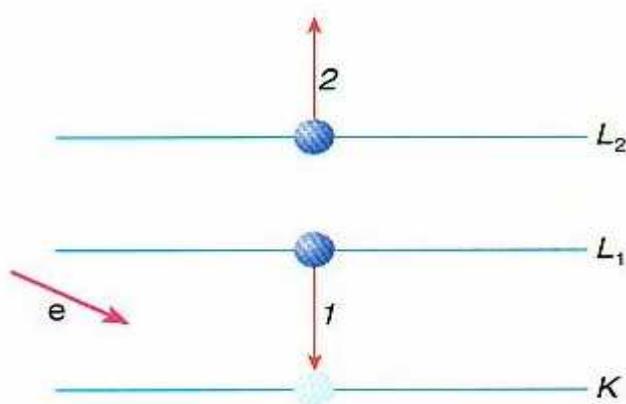


Рис. 6. Схематическое изображение оже - процесса в атоме

Значения кинетической энергии E_k вылетающих электронов не зависит от энергии частиц внешнего излучения. Значения E_k характерны для атомов определенного химического элемента и равны разности энергий возбужденных состояний атома:

$$E_k = E_1 - E_2 - E_3 \quad (5)$$

где E_1 - энергия ионизированного атома с вакансией на внутренней оболочке, E_2 - энергия атома после заполнения вакансии одним из электронов атома, E_3 - пороговая энергия вылета оже- электронов из однократно ионизированного атома. Значения E_k для различных атомов и различных квантовых переходов в них лежат в пределах от 50 до 3000 эВ.

Если обозначить оже-процесс обычным образом через последовательность уровней, принимающих в нем участие, KL_1L_2 , то в первом приближении энергия Оже - электронов $E(KL_1L_2)$ определяется формулой:

$$E(KL_1L_2) = E(K) - T(L_1) - E(L_2) \quad (6)$$

где $E(K)$, $E(L_1)$ и $E(L_2)$ – энергии связи электронов на уровнях K, L_1, L_2 .

При более строгом подходе для энергии Оже - электронов вводят поправку ОЕ, связанную с тем, что после Оже - процесса в атоме образуются две дырки. Существуют различные способы определения ОЕ. Самым простым является способ, при котором наличие дырок учитывается привлечением данных для соседнего элемента с более высоким атомным номером. Тогда в общем случае для любого Оже - процесса ABC, происходящего в атоме с порядковым номером Z , можно записать:

$$E^Z(ABC) = E(A)^Z - T(B)^Z - E(C)^{Z+1} \quad (7)$$

где через A, B и C по-прежнему обозначены уровни, участвующие в процессе [14].

В твердых телах наличие двух дырок приводит к перераспределению зарядов и возникающая при этом поляризация увеличивает энергию эмитируемых электронов по сравнению со свободными атомами. Этот сдвиг в некоторых случаях может достигать 10-20 эВ.

В Оже - процессе с той или иной вероятностью могут принять участие электроны различных атомных оболочек, поэтому энергетический спектр вылетающих из атома Оже - электронов (Оже - спектр) содержит до нескольких десятков перекрывающихся между собой Оже - линий [14].

Оже - эффект происходит не только в изолированных атомах, но и в молекулах (число Оже- линий значительно возрастает), а также в твердых телах. В последнем случае наряду с переходами между внутренними уровнями энергии наблюдаются переходы с участием электронов валентной зоны, причем ширина зоны и плотность состояний в ней влияют на форму Оже - линий. Изучение энергетической структуры и осуществление химического анализа вещества - предмет Оже - спектроскопии.

Для обозначения Оже - переходов применяют правило: если первичная вакансия находилась в электронном К-слое, ее заполнение произошло путем перехода электрона из L-слоя, а энергия была передана электрону M-слоя, то Оже - электрон называется KLM-электроном (так же обозначают и соответствующий переход и Оже - линию в спектре). Переходы с участием электронов валентной зоны обозначают буквой V (например, переход LVV) [14].

Особый случай Оже - эффекта представляет собой процесс, при котором вакансия заполняется электроном того же электронного слоя (т. е. электроном с тем же главным квантовым числом). Такие переходы (например, L_1L_2M) называются переходами Костера -Кронига. В ядерной физике эффект, аналогичный Оже - эффекту, когда энергия передается одному из атомных электронов, носит название внутренней конверсии. В

отличие от Оже - электронов (50 - 3000 эВ), кинетическая энергия конверсионных электронов составляет несколько МэВ [15].

Оже - спектроскопия – область электронной спектроскопии, в основе которого лежат измерения энергии и интенсивностей токов Оже - электронов, а так же анализ формы линий спектров Оже - электронов, эмитированных атомами, молекулами и твердыми телами в результате Оже- эффекта. Энергия Оже - электронов определяется природой испускающих атомов с окружающими, что приводит к небольшим изменениям энергии Оже - электронов. Поэтому по Оже - спектрам можно определить элементарный состав приповерхностных слоев твердых тел, получать информацию о межатомных взаимодействиях, осуществлять химический анализ газа. Оже - спектроскопия газов используется так же для исследования механизма Оже - эффекта, основных и возбужденных состояний дважды ионизированных атомов, различных эффектов, связанных с процессом начального возбуждения атома. Анализ элементного состава производится путем сопоставления Оже - спектров с табличными данными. Расположение пика в энергетическом спектре Оже - электронов несет информацию о химической природе атомов, его амплитуда – об их концентрации. Взаимодействия атома с его окружением проявляются в форме Оже - пиков и их энергетических сдвигах [15].

Если Оже - эффект был открыт в 1925 году, то первые приборы, в которых он был использован для исследования поверхности, появились лишь в 60-х годах XX века. Для того чтобы объяснить такую большую задержку во времени, нам придется узнать, что представляет собой спектр вторичных электронов, образующихся при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами. Ток не упруго рассеянных электронов на несколько порядков превышает ток Оже - электронов, поэтому возникает обычная трудно решаемая задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона. Эта задача впервые была решена в 1962 году Л.А.

Харрисом, после чего начался период бурного развития Оже - электронной спектроскопии [16].

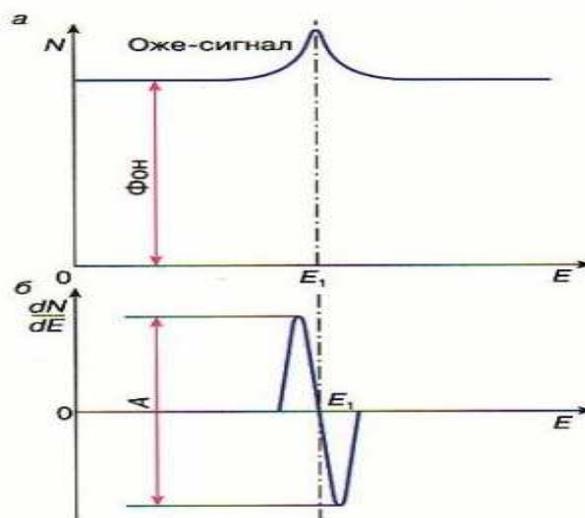


Рис. 7. Участок энергетического спектра вторичных электронов: а – до

дифференцирования, $N(E)$, б – после дифференцирования, $\frac{dN}{dE}^{(E)}$

Чтобы понять, как была решена эта задача, обратимся к рис. 2, а, на котором изображен участок энергетического спектра (N - число электронов, E - их энергия) вторичных электронов, в который попадают и Оже- электроны с энергией E_1 [16].

Как видно из рис. 7, Оже- электроны образуют однополярный пик очень малой интенсивности, который накладывается на большой фоновый ток не упруго рассеянных электронов, при этом последний относительно слабо зависит от энергии. Харрис предложил продифференцировать спектр $N(E)$, то есть превратить его в dN/dE , в результате чего фон практически исчезает, а на месте слабого оже- сигнала колообразной формы появляется интенсивный двух полярный пик с амплитудой A (рис. 7, б), который легко может быть зарегистрирован. При этом дифференцирование осуществляется электрическими методами непосредственно в процессе записи спектра.

В Оже- спектроскопии атомы возбуждают электронным, фотонным (рентгеновским) и ионным пучками, соответственно различают электронную (ЭОС), рентгеновскую (РОС) и ионную (ИОС) Оже- спектроскопию. Регистрация Оже- спектров производится с помощью Оже- спектрометров, близких по конструкции в случае ЭОС, РОС, и ИОС (рис. 8) [16].

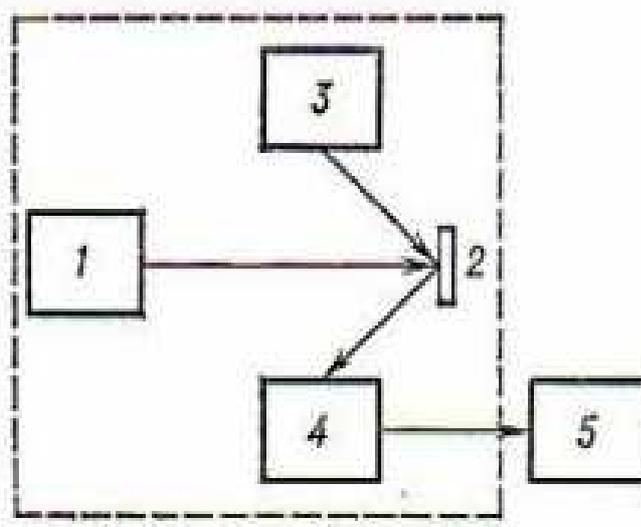


Рис. 8. Блок-схема оже- спектрометра: 1 – источник первичных частиц (электронов, фотонов, ионов); 2 – исследуемый образец; 3 – ионная пушка для прослойного распыления образца; 4 – энергетический анализатор электронов; 5 – система регистрации и обработки данных. Пунктиром обведена вакуумная часть прибора.

Схема Оже - спектра

В электронной Оже- спектроскопии (ЭОС) для возбуждения используется пучок электронов, называемых первичными электронами. Обычно применяются первичные электроны с энергией от 1 до 25 кэВ. Рассмотрим процессы, происходящие в твердом теле под действием первичных электронов. Во-первых, имеет место упругое рассеяние

электронов на потенциале электронных оболочек атомов. Электроны, покинувшие образец после одного или нескольких актов упругого рассеяния, имеют ту же энергию, что и первичные электроны [17].

Часть энергии первичных электронов (рис. 9) может быть передана в результате неупругого рассеяния электронам внутренних оболочек атомов, в результате чего последние, вместе с не упруго рассеянными первичными электронами могут эмитироваться с поверхности твердого тела. Эти электроны называют вторичными, их количество в спектре быстро падает с ростом энергии.

Образовавшаяся за счет неупругого столкновения вакансия на оболочке атома через короткое время ($\tau \sim 10^{-16}$ с) заполняется электроном одного из вышележащих уровней. Избыток энергии может пойти на испускание рентгеновского кванта или передан третьему электрону, который может быть испущен атомом [17].

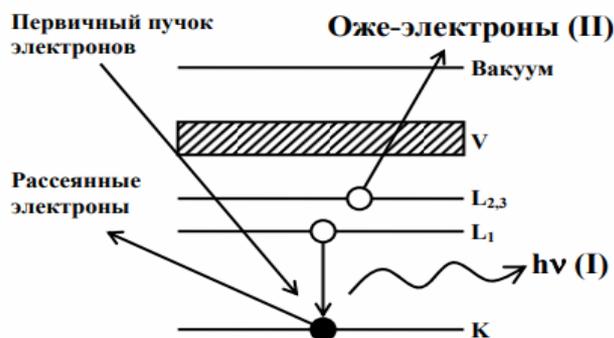


Рис. 9. Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию характеристического рентгеновского излучения (I) или Оже - электронов (II)

Кинетическая энергия этого электрона зависит от разности потенциальных энергий начального (уровень K), промежуточного (L₁) и конечного состояния (L₂), поэтому спектр энергии таких электронов будет характерен для атомов каждого химического элемента [18].

Процесс заполнения вакансии за счет электронных переходов между внутренними оболочками атома с передачей избытка энергии третьему электрону называется эффектом Оже, а эти электроны – Оже - электронами. Таким образом, в основе метода ЭОС лежат такие процессы, как ионизация внутренних атомных уровней первичным электронным пучком, безызлучательный Оже - переход и выход Оже- электрона в вакуум, где он регистрируется при помощи электронного спектрометра [18].

Раздел 2

Методика проведения эксперимента

Рентгеноспектральный анализ это раздел аналитической химии, использующий рентгеновские спектры элементов для химического анализа веществ. Рентгеноспектральный анализ по положению и интенсивности линий характеристического спектра позволяет установить качественный и количественный состав вещества и служит для экспрессного неразрушающего контроля состава вещества [19].

В рентгеновской спектроскопии для получения спектра используется явление дифракции лучей на кристаллах или в области 15-150 Å, на дифракционных штриховых решетках, работающих при малых (1-12 °) углах скольжения. Основой рентгеновской спектроскопии высокого разрешения является закон Вульфа-Брега, который связывает длину волны рентгеновских лучей λ , отраженных от кристалла в направлении φ , с межплоскостным расстоянием кристалла d .

$$n\lambda = 2 d \sin\varphi \quad (8)$$

Угол φ называется углом скольжения. Он направлением падающих на кристалл или отраженных от него лучей с отражающей поверхностью кристалла. Число n характеризует так называемый порядок отражения, в котором при заданных λ и d может наблюдаться дифракционный максимум.

Частота колебания рентгеновских лучей ($\nu = c / \lambda$), выпущенных любым элементом, линейно связана с его атомным номером:

$$\tilde{\nu}_n / R = A (Z-s) \quad (9)$$

где n - частота излучения, Z - атомный номер элемента, R - постоянная Ридберга, равная $109737,303 \text{ см}^{-1}$, s - средняя константа экранирования, в небольших пределах, зависит от Z , A - постоянная для данной линии величина.

Рентгеноспектральный анализ основан на использовании зависимости частоты излучения линий характеристического спектра элемента от их атомного номера и связи между интенсивностью этих линий и числом атомов, участвующих в излучении [19].

Рентгеновское возбуждения атомов вещества может возникать в результате бомбардировки образца электронами высоких энергий или при его облучении рентгеновскими лучами. Первый процесс называется прямым нарушением, последний - вторичным или флуоресцентным. В обоих случаях энергия электрона или кванта первичной рентгеновской радиации, бомбардирующей излучает атом, должна быть больше энергии, необходимой для вырывания электрона с определенной внутренней оболочки атома. Электронная бомбардировка исследуемого вещества приводит к появлению не только характеристического спектра элемента, но и, как правило, достаточно интенсивного непрерывного излучения. Флуоресцентное излучение содержит только линейчатый спектр [20].

В ходе первичного возбуждения спектра происходит интенсивное разогрева исследуемого вещества, отсутствует при вторичном нарушении. Первичный метод возбуждения лучей предполагает помещение исследуемого вещества внутрь откачанной до высокого вакуума рентгеновской трубки, в то время как для получения спектров флуоресценции исследуемые образцы могут располагаться на пути пучка первичных рентгеновских лучей вне вакуума и легко сменять друг друга. Поэтому приборы, использующие спектры, флуоресценции (несмотря на то, что интенсивность вторичного излучения в тысячи раз меньше

интенсивности лучей, полученных первичным методом), в последнее время почти полностью вытеснили из практики установки, в которых осуществляется нарушения рентгеновских лучей с помощью потока быстрых электронов [20].

Рентгеноспектральный анализ может быть использован для количественного определения элементов от Mg12 к U92 в материалах сложного химического состава - в металлах и сплавах, минералах, стекле, керамике, цементах, пластмассах, абразивы, пыли и различных продуктах химических технологий. Наиболее широко рентгеноспектральный анализ применяют в металлургии и геологии для определения макро- (1-100%) и микрокомпонентов (10⁻¹ - 10⁻³%).

Иногда для повышения чувствительности рентгеноспектрального анализа его комбинируют с химическими и радиометрических методами. Предельная чувствительность рентгеноспектрального анализа зависит от атомного номера определяемого элемента и среднего атомного номера определяемого образца. Оптимальные условия реализуются при определении элементов среднего атомного номера в образце, содержащий легкие элементы. Точность рентгеноспектрального анализа обычно 2-5 относительных процента, вес образца - несколько граммов. Продолжительность анализа от нескольких минут до 1 - 2:00. Наибольшие трудности возникают при анализе элементов с малым Z и работе в мягкой области спектра [21].

На результаты анализа влияют общий состав пробы (поглощение), эффекты селективного возбуждения и поглощения излучения элементами - спутниками, а также фазовый состав и зернистость образцов.

Рентгеноспектральный анализ хорошо зарекомендовал себя при определении Pb и Br в нефти и бензинах, серы в газолине, примесей в маслах и продуктах износа в машинах, при анализе катализаторов, при осуществлении экспрессных силикатных анализов и других [21].

Для мягкого излучения и его использование в анализе успешно применяется бомбардировки образцов α -частицами (например от полониевого источника).

Важной областью применения рентгеноспектрального анализа является определение толщины защитных покрытий без нарушения поверхности изделий [22].

В тех случаях, когда не требуется высокого разрешения в разделении характеристического излучения от образца и анализируемые элементы отличаются по атомному номеру более чем на два, с успехом может быть применен бескристальный метод рентгеноспектрального анализа. В нем используется прямая пропорциональность между энергией кванта и амплитудой импульса, который создается им в пропорциональном или сцинтилляционных счетчиках. Это позволяет выделить и исследовать импульсы, соответствующие спектральной линии элемента с помощью амплитудного анализатора.

Важным методом рентгеноспектрального анализа является анализ микрообъемов вещества [22].

Самостоятельным разделом рентгеноспектрального анализа является исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения и эмиссии атомов в химических соединениях и сплавах. Детальное изучение этого явления открывает пути для экспериментального исследования характера межатомного взаимодействия в химических соединениях, металлах и сплавах и изучения энергетической структуры электронного спектра в них, определения эффективных зарядов, сосредоточенных на разных атомах в молекулах, и решение других вопросов химии и физики конденсированных сред [22].

2.1. Вольт-амперометрические исследования

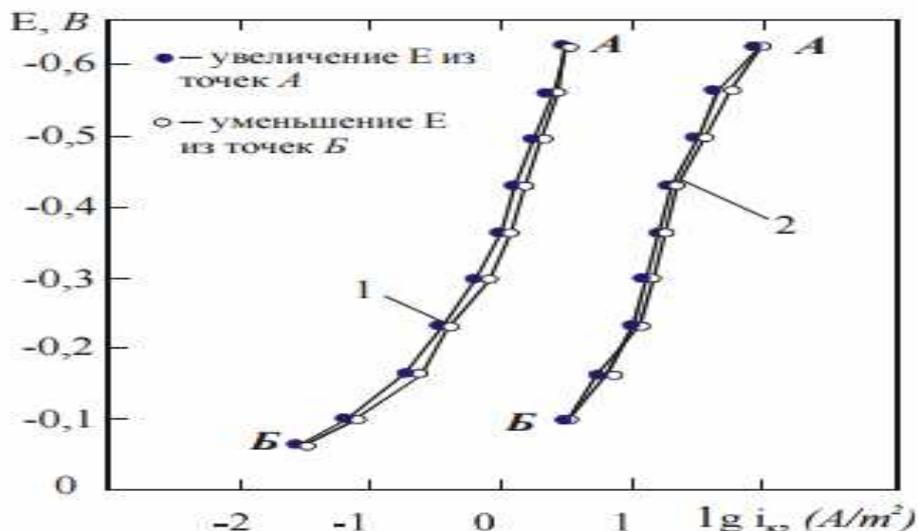


Рис. 10. Катодные поляризационные кривые алюминия АД0 и Fe–Армко в озонируемой 5% $AsOH$ при $20^{\circ}C$.

Поляризационные исследования проводились по стандартной методике [23] с использованием потенциостата П–5848, а также с помощью потенциостата совместимого с компьютером, который оснащен АЦП–ЦАП ADDA–14 картой (производство FLYTECH technology Co.LTD) и устройством электронного масштабирования снимаемого сигнала. Образцы площадью $(1 \div 2) \text{ см}^2$ впрессовывались в эпоксидную смолу или фторопласт, обрабатывались наждачной бумагой, обезжиривались, промывались дистиллированной водой и помещались в стеклянную ячейку с разделенными анодным и катодным пространствами. Перед снятием поляризационной кривой рабочий электрод выдерживался $(15 \div 60)$ мин. в растворе до установления стационарного потенциала ($E_{кор}$). Перед снятием кривых образцы подвергали катодной поляризации в течение 3 мин. током плотностью 100 A/m^2 для удаления следов воздушно-оксидных пленок, рабочий объем ячейки не менее $100_{мл}$.

Потенциодинамические исследования проводили когда изменение во времени потенциала коррозии $E_{кор}$ не превышало $0,005 \text{ В/мин}$ и его считали

установившемся. Потенциостатические измерения проводили регистрацией тока при фиксированных значениях потенциалов не менее 1 часа или с изменением тока dl/dt менее $1 \cdot \mu\text{кА}/\text{с}$. Регистрировали отдельно катодную и анодную области поляризационной кривой, осуществляя развертку потенциала в отрицательную и положительную область от потенциала коррозии. Проводили эксперименты, регистрируя непрерывный ход поляризационной кривой в сторону положительных значений и начиная развертку потенциала на $0,3 \div 0,5$ В отрицательнее потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$) или по току не выше $0,02\text{А}$, регистрируя, таким образом, катодную и анодную области поляризационной кривой последовательно и непрерывно. При этом форма графиков зависимости поляризационного тока от потенциала в основном не имела принципиальных различий. В отдельных случаях кроме прямого хода поляризационных кривых регистрировали и обратный ход, фиксируя, так называемый, гистерезис в зависимостях поляризационного тока от прилагаемого потенциала при прямой и обратной развертке потенциала, с целью выявления необратимых процессов, склонности сталей и сплавов к МКК. Кроме того проводились циклические исследования, когда не менее 5–6 раз подряд поляризовали электрод с увеличением потенциала и обратно при постоянной скорости развертки и с разными скоростями, с целью определения формирования, растворения и изменения оксидных пленок.

Предварительно определяли скорость развертки потенциала, при которой катодные поляризационные кривые, получаемые как при увеличении начального потенциала из точек А, так при его снижении из точек Б, практически совпадают, что хорошо видно из (рис. 10). В связи с этим большинство поляризационных исследований материалов проводили изменяя потенциал из точки А в положительную сторону. В большей части опытов скорость развертки потенциала составляла $1,44\text{В}/\text{ч}$, измерения

фиксировались через 0,05В с точностью $\pm 0,002В$. Сила тока определялась миллиамперметром М–253 с классом точности 1,0.

Все эксперименты проводили не менее 3 раз в одинаковых условиях, полученные графики усредняли. Описанные методы регистрации поляризационных кривых выполнялись по стандартной методике [24], фиксируемые значения поляризационных кривых хорошо воспроизводились. Интерпретация результатов электрохимических исследований в достаточно кислых средах была сложна тем, что в транспассивной области дополнительно к растворению металла могут происходить вторичные анодные реакции, например выделение кислорода.

2.2. Гравиметрический метод определения скорости коррозии

Для проведения гравиметрических исследований готовились образцы металлов согласно ГОСТ 9.506–87 размером 25×25×2мм, которые обрабатывались наждачной бумагой, обезжиривались спиртом, промывались дистиллированной водой, просушивались. Затем образцы взвешивались на аналитических весах АДВ–200 с точностью до $5 \cdot 10^{-4}$ г и полученные значение взвешиваний усреднялись ($m_0, г$). По окончании эксперимента образцы очищались от продуктов коррозии, промывались и просушивались, обезжиривались и вновь взвешивались ($m, г$). Скорость коррозии K_m рассчитана по уравнению:

$$K_m = \frac{m_0 - m}{S \cdot t}, \text{ г}/(\text{М}^2 \cdot \text{ч}) \quad (10)$$

где S – площадь исследуемых образцов (м^2); t – время испытаний, ч.

Гравиметрические испытания конструкционных материалов в опытно–промышленных условиях синтезов проводились на образцах 50×30×5мм, каждый из которых помещался во фторопластовую сетку, которая крепилась к валу мешалки.

Для определения тока саморастворения (токового показателя коррозии) на графики $E-lgi$ наносили катодные и анодные поляризационные кривые $E = f(lgi)$ (рис. 11). Экстраполяция линейных участков полученных катодных и анодных кривых до точки их пересечения, которая должна лежать на уровне измеренного в данном электролите на данном металле начального потенциала коррозии, давала приближенное значение искомого тока саморастворения данного металла. Скорость коррозии металла рассчитывали исходя из известной зависимости между токовым и весовым показателями коррозии [25]:

$$i = \frac{K_m^- \cdot n \cdot F'}{A \cdot 10000} = K_{\text{вс}}^- \frac{n}{A} 2,68 \cdot 10^{-3} \quad (11)$$

$$K_m^- = \frac{i \cdot A}{n \cdot 2,68 \cdot 10^{-3}} \quad (12)$$

где – K_m^- – отрицательный весовой показатель коррозии в $г/(м^2 \cdot ч)$, i – токовый показатель коррозии в $А/см^2$, n – валентность исследуемого металла, переходящего в раствор, A – атомный вес исследуемого металла, $F' = 26,8 А \cdot ч$ – постоянная Фарадея.

Основные электрохимические параметры $E_{\text{ох}}$ или $E_{\text{кор}}$, $i_{\text{обм}}$ или $i_{\text{кор}}$, a_c , b_c , a_a , b_a , а также K_m^- рассчитывали с помощью разработанной нами программы обработки данных.

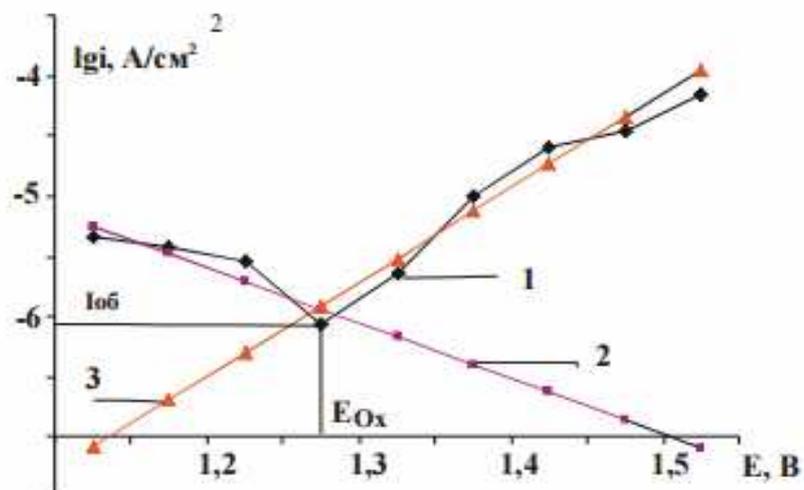


Рис. 11. Поляризационная кривая Pt в 10% H_2SO_4 в присутствии озона (кривая 1), рассчитанные катодная (кривая 2) и анодная (кривая 3). E_{ox} – окислительно-восстановительный потенциал, i – плотность тока при E_{ox} .

2.3. Металлографические исследования, анализ на склонность металлов к межкристаллической коррозии

Предварительно исследуемые металлы подвергали тепловой обработке для увеличения склонности к МКК путем выдержки в муфельной печи в течение 2-х часов при температуре $650\div 850^{\circ}\text{C}$ (температурный режим выбирался в зависимости от исследуемого металла), с последующим плавным охлаждением. Далее проводили гравиметрические испытания по стандартной методике. При исследовании образцов после коррозионных испытаний тщательно выбирали поверхность с характерным коррозионным разрушением. Образец запрессовывали, исключая механическое повреждение поверхности, производили шлифовку и полировку образца, исключая наклеп. Процесс шлифовки включал две стадии: первая – грубая шлифовка или фрезерование (для определения глубины поврежденного слоя металла, подвергшегося действию коррозионной среды); вторая – тонкая шлифовка (для удаления деформированного слоя, оставшегося после грубой шлифовки). Тонкую шлифовку проводили на абразивных материалах,

бумагах или полотнах, зернистостью $(100 \div 10)$ мкм. Во время каждой операции шлифовки сохраняли одно и то же положение образца, чтобы риски были параллельны. При переходе на более мелкозернистую бумагу направление шлифовки меняли на 90°C . Каждый раз шлифовку проводили до полного удаления рисок от предыдущей шлифовки. Остатки абразива, использованного в данной операции, тщательно удаляли перед следующей операцией шлифовки. Тонкую шлифовку образцов заканчивали на шлифовально–полировальном станке на эластичных алмазных дисках с зернистостью 40/28 мкм с обильным охлаждением водой. Полировку вручную заканчивали на алмазных пастах зернистостью 14/10 мкм и 2/1 мкм, нанесенных на салфетки из драпа.

Затем исследовали нетравленную поверхность микрошлифа, после чего выбирали реактив и режим травления (травление шлифов производили в 10%-ном растворе щавелевой кислоты). Наличие и глубину межкристаллитной коррозии устанавливали на протравленных шлифах при увеличении $\times 100$, $\times 500$, $\times 1000$, $\times 2000$, травление проводили до слабого выявления границ зерен. Определяли максимальную глубину разрушения в шести полях зрения, в которые включались участки с наибольшей глубиной межкристаллитной коррозии. Признаком стойкости против межкристаллитной коррозии при металлографическом контроле считается разрушение границ зерен на максимальную глубину не более 30 мкм.

Фотографировали характерные участки с максимальной глубиной разрешения. Использовали стационарный металлографический микроскоп «Неофот–21», металлографические исследования производили в лаборатории металлов СГПП «Объединение «Азот».

2.4. Исследование поверхности методами электронно-растровой микроскопии и электронной Оже-спектроскопии

Поверхности образцов были исследованы методами электронно-растровой микроскопии и электронной Оже-спектроскопии с помощью сверхвысоковакуумного Оже-микронда марки JAMP-10S фирмы JEOL [27]. Электронно-растровые исследования проводили при следующих параметрах электронно-оптической системы: ускоряющем напряжении электронной пушки 10 кВ (т.е. энергии первичного электронного пучка 10 кэВ), токе пучка $2 \cdot 10^{-10}$ А, диаметре пучка 0,025 мкм. В режиме регистрации вторичных электронов изучали и фотографировали характерные участки поверхности каждого образца и выбирали характерные точки поверхности для последующего Оже-спектрального анализа.

Профили концентраций элементов в поверхностных слоях каждого из образцов исследовали путем послойного распыления поверхностей этих образцов пучком ионов Ar^+ и периодической регистрации и измерения интенсивностей Оже-линий, характерных для выявленных элементов. Процесс распыления поверхностей осуществляли с помощью растровой ионной пушки с дифференциальной откачкой аргона. Поддерживали следующие параметры ионного пучка: энергию ионов 2 кэВ, ток пучка $2 \cdot 10^{-6}$ А, диаметр пучка 3 мм. При этих параметрах пучка скорость ионного распыления поверхности составляла около 1,5 нм/мин.

Профили изменения интенсивности Оже-линий элементов по глубине h поверхностных слоев $I_i = f(h)$ регистрировали в автоматическом режиме с помощью компьютера по программам фирмы JEOL. С помощью формулы (2.14) по указанным профилям интенсивности $I_i = f(h)$ определяли профили концентрации элементов типа $C_i = f(h)$.

Таким образом, для каждого образца проводили: а) электронно-растровые исследования и фотографирование характерных участков поверхности; б) регистрацию полных Оже-спектров в точках характерных поверхностных

фаз, определение элементного состава поверхности в этих точках и расчет концентраций элементов; в) регистрацию профилей изменения интенсивности Оже–линий элементов по глубине поверхностных слоев в точках исследуемых поверхностных фаз, по которым определяли профили концентрации элементов в поверхностных слоях исследуемых фаз.

Оже–спектральные исследования проводили при ускоряющем напряжении 5 кВ (энергии первичного электронного пучка 5 кэВ), токе пучка $1 \cdot 10^{-6}$ А, диаметре пучка 0,1 мкм (меньший диаметр пучка первичных электронов способствует более точному определению фазового состава исследуемого участка поверхности). Регистрировали дифференциальные Оже– спектры типа $EdN(E)/dE$. Регистрация осуществлялась с помощью энерго- анализатора типа "цилиндрическое зеркало" при разрешающей способности по энергии Оже–электронов $\Delta E/E=0,5$ %, амплитуде модуляции напряжения на энергоанализаторе 4В (что соответствует амплитуде модуляции энергии Оже–электронов 4 эВ), напряжении на канал троне около 2,5 кВ, постоянной времени усилительного тракта 1 с. Оже–спектры записывали в автоматическом режиме с шагом 1 эВ с помощью компьютера и по программам фирмы JEOL. Элементный состав поверхностей исследуемых образцов анализировали по Оже–спектрам этих поверхностей с помощью атласа стандартных Оже–спектров [28]. Относительные концентрации элементов (С) в атомных процентах определяли по известной формуле:

$$C_i = 100 \cdot \frac{I_i / g_i}{\sum_{k=1}^n I_k / g_k} \quad (13)$$

где I_i – интенсивность дифференциальной Оже–линии i -го элемента; g_i – фактор относительной чувствительности 1-го элемента; n – общее количество выявленных по Оже–спектру элементов.

Раздел 3

Изучение поверхности никеля

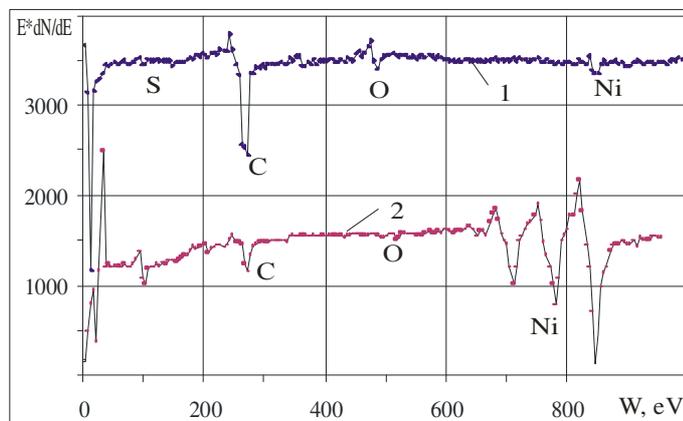
Элементный анализ никелевых сплавов можно проводить неразрушающими методами анализа: рентгена флуоресцентного (РФА), рентгеноструктурного (РСА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) – или с помощью искровой атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС). Однако некоторые из этих методов ограничиваются исследованием только поверхности материала. Чтобы проанализировать общее содержание элементов в объеме образца, необходимо всю пробу растворить в смеси кислот, а затем исследовать с помощью подходящего спектроскопического метода – оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), или более нового – атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой (МП-АЭС). В данной статье представлена методика определения концентрации Al, В, Со, Cr, Мо, Ti, V и Zr в никелевом сплаве с использованием Agilent 4210 МП-АЭС [29].

Сплавы с содержанием Ti, Zr, Hf, Nb, Та, Мо, W, Ge, Sn или Sb полностью растворяются только в растворах плавиковой кислоты (HF), а полное вскрытие образца – необходимое условие для подготовки проб к анализу. Стандартные стеклянные и кварцевые системы ввода проб применять нельзя, поскольку свободная плавиковая кислота их разъедает. Во избежание разъедания стекла и кварца остаточное содержание HF перед проведением анализа должно быть нейтрализовано путем добавления борной кислоты (H_3BO_3). В результате увеличивается время подготовки, снижается эффективность работы лаборатории и возникает дополнительный источник загрязнения проб. Этот способ подготовки категорически не подходит, если в число контролируемых элементов входит бор, как в данном конкретном случае. Поэтому лаборатории, выполняющие такие типы исследований, предпочитают использовать

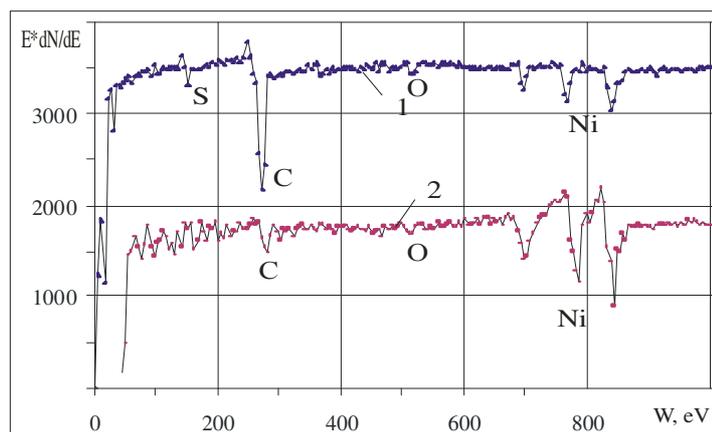
систему ввода проб из инертных материалов для прямого анализа без предварительной нейтрализации плавиковой кислоты.

4210 МП-АЭС – эмиссионный спектрометр для быстрого последовательного многоэлементного анализа, в котором используется индуцированная микроволновым излучением азотная плазма. Это повышает безопасность, избавляя от необходимости применения дорогостоящих и опасных газов, таких как ацетилен, и обеспечивает возможность работы спектрометра без вмешательства пользователя. Для поддержания плазмы азот можно подводить из баллона, сосуда Дьюара или генератора азота Agilent 4107 (с подачей воздуха от компрессора). Для содержащих HF растворов используется инертная система ввода проб, которая включает горелку для МП-АЭС серии 4200/4210, двухходовую камеру распыления и распылитель OneNeb Series 2, изготовленные из инертных материалов. Для улучшения долговременной стабильности и снижения отложений солей в распылителе при общем высоком содержании растворенных солей (TDS) в пробе применяют увлажнитель распыляющего газа. Прибором управляет мощное и простое в использовании программное обеспечение MP Expert. Спектрометр МП-АЭС может работать в широком диапазоне длин волн, поэтому выбор спектрального интервала для работы обусловлен только поставленной задачей и необходимостью исключить влияние интерференций [29].

Участок исходной поверхности никелевого образца соответствующий т. 1-фаза зерна за пределами очагов явно выраженной коррозии (рис. 12б) имеет такое же содержание углерода, как и в не озонируемом растворе, однако кислорода меньше почти на половину порядка и во столько же раз выше присутствие серы. Наличие серы регистрируется на глубине 100 нм, а кислорода-35 нм.

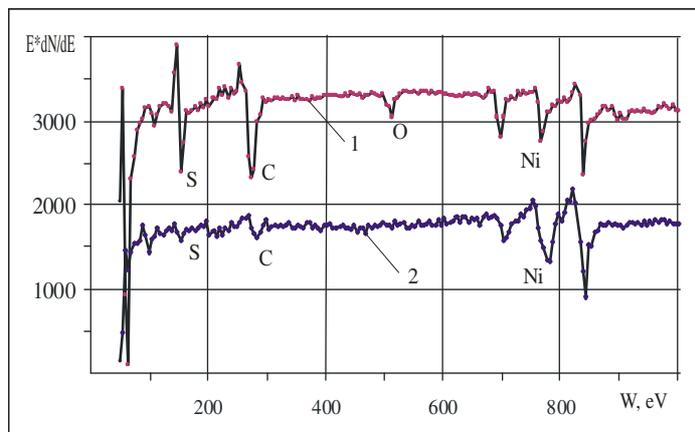


а)

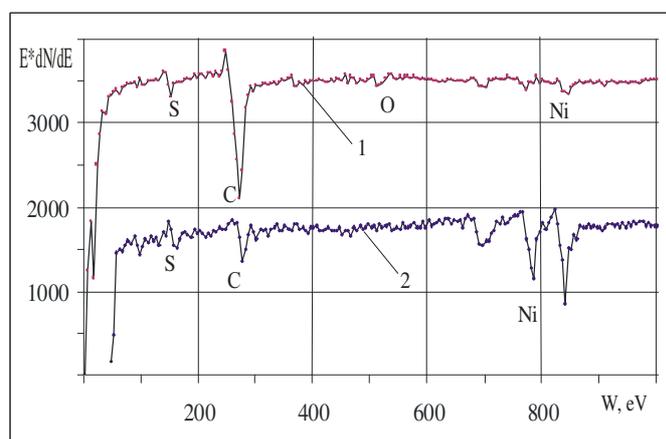


б)

Рис. 12. Дифференциальные Оже - спектры поверхностных фаз никеля после 24 часов пребывания в растворе 10% H_2SO_4 (кривая 1-исходная поверхность): а) естественная аэрация (кривая 2-на глубине 20 нм ; б) озонирование-фаза зерна (кривая 2-на глубине 350 нм)



а)



б)

Рис. 13. Дифференциальное Оже - спектры поверхностных фаз никеля после 24 часов пребывания в озонированном растворе 10% H_2SO_4 : 1- исходная поверхность, 2-на глубине 20 нм; а) в зоне очага коррозии, б) граница зерна, вне очага коррозии (кривая 2-на глубине 350 нм)

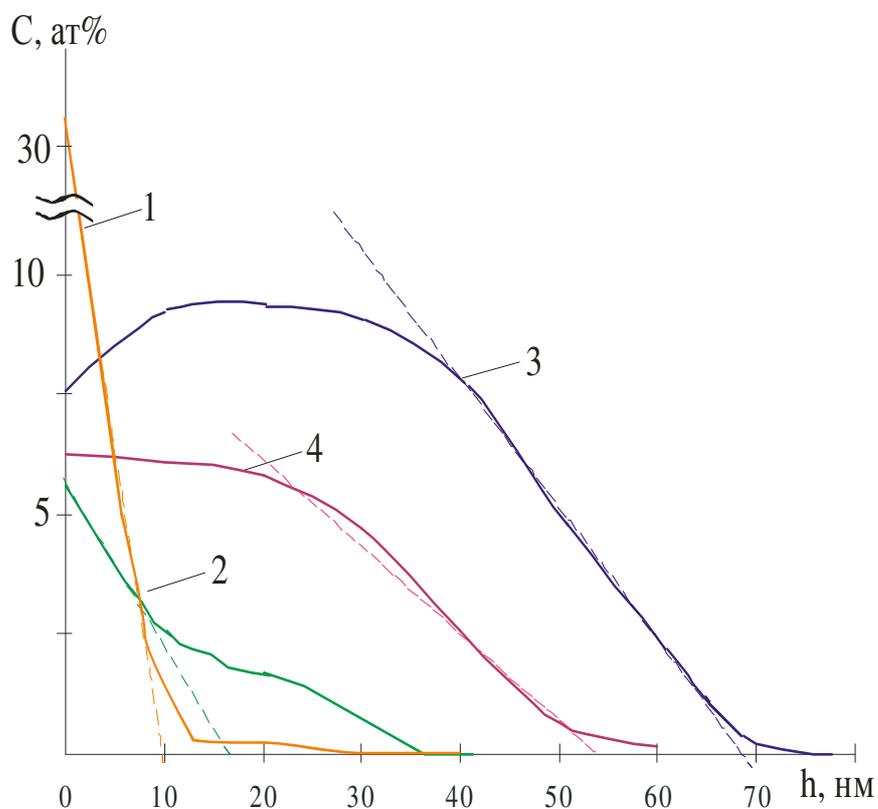


Рис. 14. Распределения кислорода по глубине Ni после 24 часов пребывания в 10% H_2SO_4 ($t=20^\circ\text{C}$). 1-аэрированный раствор; в разных точках поверхности озонируемого раствора: 2-фаза зерна за пределами очагов явно выраженной коррозии; 3-фаза в области очага коррозии; 4-фаза границы раздела между зернами за пределами явных очагов коррозии

В т. 2- фаза в области очага коррозии (рис. 13а), снижено содержание углерода, что приводит к большему процентному содержанию никеля. К особенностям следует отнести очень высокое содержание серы и низкое до 10% кислорода. Однако его больше, чем в т. 1 и т. 3, причем для т. 3 в распределении (рис. 14) наблюдается небольшое увеличение концентрации кислорода на глубине (20*30) *нм*, а затем спад до нуля на глубине (50*60) *нм*. В то же время, как и в т. 1 наоборот, концентрация кислорода резко уменьшится (в два раза), а затем его содержание меняется равномерно [26].

Фаза границы раздела между зернами (рис. 13б) за пределами явных очагов коррозии – т. 3 характерна сильным загрязнением углерода и даже на глубине 350 *нм* он присутствует в больших количествах. Здесь сказывается деструктивное действие озона на любые примеси в середе, в результате чего наблюдается повышенное содержание углерода, особенно в зоне границы зерна. Можно отметить, что содержание серы на поверхности составило 1,4 атомных процентов, тогда как на глубине 25 *нм* ее концентрация достигла 12%, а затем к 50 *нм* снова снижалась до 3% [26].

Для Оже - спектральных исследований на сфотографированных участках (рис. 15) выбирались характерные точки поверхности. В случаи исходных образцов корродировавших в растворе 10% серной кислоты, точка расположена между видимыми полосами скольжения. В случаи барботирования озоном для образцов выделены следующие участки поверхности никеля: т. 1-фаза зерна за пределами очагов явно выраженной коррозии; т. 2- фаза в области очага коррозии; т. 3- фаза границы раздела между зернами за пределами явных очагов коррозии [26].

В исходном образце на поверхности (рис. 12 а), кроме никеля, присутствует кислород до 30% (атомные) и зафиксированные следы серы до 1% и наличие ее на глубине до 45 *нм*, что очевидно связано с образованием оксида NiO сульфата NiSO₄. Следует отметить, что на

никеле, как и других образцах в оже - спектрах, на поверхности находится углерод, что связано как со сложностью его удаления с поверхности при подготовке образцов, так и присутствие его в эксперименте, однако на глубине уже 20 *нм* существенно снижается его концентрация. Содержание кислорода также резко снижается, но на глубине 140 *нм* он присутствует порядка 1% [26].



а)



б)

Рис. 15. Микроструктура никелевого образца после 24 часов пребывания в озонируемом растворе 10% H_2SO_4 (x450): а) зерно; б) граница раздела между зернами за пределами явных очагов коррозии

3.1. Коррозия никеля в присутствии озона и кислорода

Озон обладает высокой активностью, окислительно восстановительный потенциал реакции:



что говорит о существенном влиянии его на коррозию металлов, сплавов и сталей в сернокислой и других средах.

Наиболее полно и системно проведены исследования влияния озона на коррозию некоторых нержавеющей сталей и металлов в работе [30], исследования проводились в основном при $pH=3$ и температуре 50°C . Автором определено, что оксидные пленки, которые образуются в озонируемых растворах, снижают коррозионную стойкость нержавеющей сталей. Толщина пленок увеличивается от $4 \div 5 \text{ нм}$ до $60 \div 250 \text{ нм}$, при этом химический состав их значительно меняется в озонируемых растворах, в сравнении с пленками которые образуются, если раствор барботировать кислородом. Основным компонентом в оксидных пленках - окислы железа. Отмечено, что на нержавеющей сталях в растворах идет сплошная коррозия, наблюдается так же и отслаивание оксидной пленки. Определены критические pH растворов ниже, которых коррозия аустенитных сталей начинает расти: для P720 (сталь типа 18-10)- $pH_{кр}=1$; для P752 (легированная сталь типа 18-10)- $pH_{кр}=1,5$; для Ralloy (высоколегированная сталь)- $pH_{кр}=2,5$.

Известно [31], что озон окисляет все металлы за исключением золота, а также вступает в реакцию с большинством низших оксидов металлов, переводят их в оксиды более высокого порядка, что может сопровождаться образованием ионов более высокой валентности. Необходимо отметить влияние озона на катодную поляризацию, при которой плотность тока с увеличением концентрации озона растет. Озон восстанавливается на поверхности углеродной стали [32,33], он как сильный окислитель даже

при очень малых концентрациях (приблизительно 1 мг/л) увеличивает потенциал коррозии и уменьшает потенциал перепассивации. Очевидно, что более высокие концентрации и скорости потока озона будут приводить к деструкции пассивных пленок, и вызывать питтинговую и щелевую коррозию.

В литературе очень ограничены сведения о влиянии озона на электрохимическое и коррозионное поведение металлов, сплавов и сталей в кислых средах, кроме того существует противоречия относительно влияния его на коррозию [34-30]. Это связано, прежде всего, с тем, что исследования проводили при низких концентрациях озона. Некоторые исследования показали увеличение коррозии углеродистых сталей, латуни, никель примесных и нержавеющей сталей в озонируемых водах, но другие указывают уменьшающие, либо нейтральное влияние. Наиболее часто эти исследования касались сред водной очистки пресной воды или охлажденных вод (с и без хлоридов), где концентрации озона низки, и рабочие условия иногда не четко обозначены. В этих исследованиях поведение озона как биоцида было более существенной задачей, чем коррозионное поведение металлов [35-36].

Катодные поляризационные кривые, снятые на платиновом электроде с барботацией через раствор разных газов (рис. 16.) показали [38], что основными катодными реакциями в озонируемых растворах является восстановление кислорода и озона. В озонируемых растворах в области потенциалов 300 мВ скорость катодной реакции приблизительно в два раза выше, чем в растворе, барботируемом кислородом, где начинается восстановление растворенного кислорода.

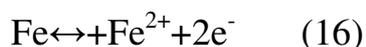
В работе [31] Томашовым исследовалось в $0,5 \text{ N}$ растворе NaCl катодно–деполяризующее свойство озона при коррозии таких металлов как Cu , Fe , Al . Выявлено, что на меди значительное понижение перенапряжения выделения водорода, по сравнению с кислородной

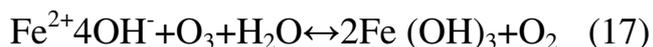
средой, и она покрывалась более толстой пленкой, наблюдаемой визуально. Исходя из формы поляризационной кривой определено, что озон, являясь деполяризатором с положительным потенциалом, чем кислород, не дает собственную волну восстановления, а, следовательно, происходит насыщение кислородом поверхности, за счет каталитического расщепления его. Исследования в кислой среде (рН =2,2) выявили дополнительную "ступеньку" на катодной кривой, авторы высказали мнение, что она соответствует непосредственному восстановлению озона по реакции:



Реакция идет при положительных потенциалах, чем восстановление кислорода. Соотношение предельных токов для кислородной и озонируемой сред в кислом растворе составляет приблизительно 1,645 несколько большее, чем в щелочной среде, поскольку в кислой среде озон более устойчив. Из поляризационных кривых на платиновом электроде в кислом растворе определено, что плотность предельного тока восстановления равен $0,5 \div 0,6 \text{ mA/cm}^2$.

Растворенный озон увеличивает также скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей в водных растворах. В деионизированной воде скорость коррозии (в инертных и медленных скоростях потока) приблизительно в 2 или 3 раза выше в присутствии 2,1 мг/л озона, чем в отсутствии его [39]. Согласно Мастудайру [40] и Сато [32] растворенные концентрации озона (0÷7) мг/л не имеют никакого влияния на скорость коррозии нержавеющей сталей AISI 304, 430 и 403 в деионизированной воде, и она уменьшается. Очевидно, что озон окисляет железо до ионов железа (16) трехвалентного состояния, которые немедленно окисляются далее, например до гидроксида железа (17):





Оценка стехиометрии реакции, проведенная по кинетическим кривым с помощью метода графического интегрирования [41] дает соотношение O_3 : $\text{Fe} \approx 1:2$ как для нейтральных, так и для кислых растворов.

В работе [42] определено, что потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ хрома в озонируемой 2%-й серной кислоте устанавливается на уровне 0,55В, скорость коррозии – 0,002 г/(м²·ч). Значение критического потенциала $E_{\text{кр}}$ хрома в озонируемом растворе серной кислоты практически не изменяется, критический ток $i_{\text{кр}}$ уменьшается с ростом содержания O_3 в растворе, а потенциал пассивации $E_{\text{п}}$ сдвигается отрицательнее на 0,10В. Никель в 2%-й серной кислоте пассивируется труднее, чем хром, скорость коррозии составила 0,06г/(м²·ч), а в озонируемой кислоте — 4,8г/(м²·ч). Озонирование 2%-й серной кислоты практически не влияет на ход поляризационных кривых молибдена, увеличивая плотность предельного тока восстановления и несколько повышая перенапряжение анодного процесса для молибдена. Скорость коррозии Ст. 3 изменяется с 2,1 г/(м²·ч) в кислоте без озона, до 41 г/(м²·ч) — в озонируемой кислоте [42].

Коррозию никеля в кислых средах изучали многие авторы [43-44]. Полученные нами данные скорости коррозии $K_{\text{м}}$ никеля в растворах серной кислоты (рис. 17) показали, она не большая и меняется незначительно при изменении концентрации кислоты, что хорошо согласно литературным данным. Такое поведение Ni хорошо объясняется с точки зрения теории электронной конфигурации d-переходных металлов, которые растворяются в водных растворах электролитов с образованием ионов переменной валентности и переходят в пассивное состояние за счет образования адсорбционно-химических связей атомов металла с кислородом воды или оксидов (гидрооксидов). Известно [45], что основной причиной снижения коррозии Ni во времени является адсорбция атомарного водорода на атомах, находящихся в полу- кристаллических

положениях. Растворившийся в металле водород частично диссоциирован на протоны и электроны, а электроны способны заполнять вакансии d-уровня атома Ni, которые обеспечивают хемосорбцию и пассивность металла. Со - ответственно, металл, содержащий достаточное количество водорода более не в состоянии хемосорбировать кислород и пассивироваться, т. к. у него заполнены d-уровни. Никель же содержит 0,6 электронных вакансий на один атом [44], поэтому он склонен к наводороживанию в кислых средах и при всех исследуемых концентрациях H_2SO_4 он не растворяется. При анодной поляризации (рис. 3.2, кривые 1) по мере стравливания поверхностного слоя металла, содержащего абсорбированный водород, скорость растворения возрастает.

Озон интенсифицирует коррозию никеля (рис. 17) и наиболее в 2% H_2SO_4 , здесь наблюдается специфическое действие его на кинетику растворения (рис. 18а). Смещение потенциала коррозии $E_{кор}$ невелико (0,10В), но оно приводит к аномальному росту скорости коррозии. В 20% H_2SO_4 K_m достигает минимума и равна 0,10 мм/год, а в растворах средних концентраций 30%÷40% H_2SO_4 K_m на порядок выше, чем в неозонируемой среде. Потенциалы коррозии во всем диапазоне исследованных концентраций серной кислоты смещаются незначительно в положительную сторону, максимально на 0,15 В; этот факт определяет, прежде всего то, что озон в случае никелевого образца выступает не в качестве более сильного, чем кислород деполяризатора катодного процесса, а скорее активатора катодной реакции, за счет распада озона и увеличения концентрации атомарного и молекулярного кислорода.

Значения скорости коррозии Ni, полученные гравиметрическим методом $i_{кор}(гр)$ для азрированных сред, имеют хорошую корреляцию с величинами рассчитанными из поляризационных кривых $i_{кор}(кр)$, причем $i_{кор}(гр)$ немного больше $i_{кор}(кр)$. Токовые показатели для озонируемых растворов $i_{кор}(кр)$ превосходят $i_{кор}(гр)$ в 2÷10 раз, что обусловлено увеличением

скорости катодной реакции за счет перемешивания в озонируемых растворах барботажем газа, а также возможным растворением металла по химическому механизму [46, 47].

Согласно поляризационным кривым (рис. 18а) в 2% H_2SO_4 критический ток пассивации $i_{\text{кр}}$ в пять раз ниже по сравнению с аэрируемыми растворами, ток растворения в пассивном состоянии $i_{\text{п}}$ меньше в 3,5 раза. При значениях потенциалов выше $-0,25$ В катодная кривая никелевого электрода в озонируемом растворе имеет излом, при этом тафелевский наклон ее изменяется с 0,06 до 0,15, что говорит о наличии дополнительной катодной реакции и смене лимитирующей стадии.

Согласно литературным данным [48] наклон 0,06 соответствует двухэлектронной реакции, типа:

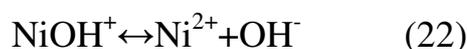


При введении озона восстановление его в слабокислых растворах возможно с образованием промежуточных гидроксид – радикалов, концентрация которых мала, но будут они облегчать образование гидроксидной пленки:

и предопределять следующую химическую реакцию:



которая приводит к автокаталитическим реакциям. В результате усиливается растворение никеля и протекает оно по следующей цепочке реакций:



Полученные выводы согласуются с результатами работы [49], где высказана идея о том, что анодное растворение Ni в кислых растворах ускоряется ионами OH⁻ и результирующая скорость реакции определяется концентрацией ионов OH⁻. Очевидно, что лимитирующей стадией становится реакция, тормозится переход второго электрона $\nu_s=0,15$. Авторами [50, 51] доказано, что соединение Ni₃O₄ не образуется на Ni электроде, а пассивационная пленка на Ni однородна в широкой области потенциалов и представляет собой фазы Ni(OH)₂ и NiO(OH) (гидратированная форма окислов).

Никель, как и многие другие металлы, склонен к наводороживанию, он растворяет H_{адс} с образованием твердого раствора внедрения. Авторами [52] путем электрохимических и радиометрических измерений, а также методом поглощенного кислорода было определено, что при коррозии наводороженного Ni в начальный момент времени кислород преимущественно взаимодействует с водородом, диффундирующим из объема электрода, а растворение Ni заторможено. Скорость этого процесса определяется нестационарной диффузией водорода из объема металла к электродной поверхности. По мере удаления водорода из образца увеличивается скорость растворения никеля, происходит изменение его электрохимических свойств.

Если предполагать, что катодные процессы в озонируемых кислых средах обусловлены активным участием ионов водорода при восстановлении озона с образованием в приэлектродном слое гидроксидионов и пероксида водорода, то в присутствии озона наводороживание металлов должно снижаться. Для проведения эксперимента использовали, предварительно наводороженные в деаэрированном растворе 5% H₂SO₄ образцы Ni. Они помещались на 24 часа в озонируемый и аэрированный растворы 5% H₂SO₄, после чего анализировались вакуумным методом на наличие водорода. Присутствие

водорода в образцах составило 100 см^3 на 1 кг металла в растворах без озона и $20 \div 30 \text{ см}^3$ в озонируемой среде. Следовательно, процесс озонирования способствует взаимодействию озона с образующимся на поверхности металла атомарным водородом, т.е. водород является своеобразным электронным мостиком при восстановлении озона. Таким образом установлено, что озон в 3–4 раза снижает наводороживание Ni тем самым, ускоряя его растворение и этот эффект выше, чем с кислородом.

Наличие на поверхности активно растворяющегося металла слоя гидроксида также способствует восстановлению озона на поверхности, приводит к росту скорости распада, что проявляется увеличением плотности тока в области активного растворения. В то же время в присутствии озона активное растворение никеля приводит к нарушению его поверхности и удалению из поверхностных слоев. Чем быстрее происходит обновление поверхности, тем больше удаляется водорода. В 5% H_2SO_4 скорость обновления поверхности практически в десять раз быстрее в озонируемой среде, чем в неозонируемой (рис. 17), что также приводит к снижению наводороживания. Большая гидрофильность поверхности Ni существенно уменьшает влияние состава и концентрации раствора на распределение потенциала в двойном электрическом слое, он активнее хемосорбирует кислород, тем самым, ускоряя коррозионные процессы, протекающие на поверхности металла. Следовательно, присутствие озона в кислой среде будет препятствовать проникновению водорода в металл.

Необходимо отметить обнаруженные на Ni в 2 %-ных растворах H_2SO_4 (рис. 19), а также на Cr и Mo (рассмотрено ниже) колебания в области предельного тока и Фладе–потенциала. Такие колебания некоторые авторы [53] связывают с образованием пленки, состоящей из соли сульфата металла и являющейся предвестником пассивации металла. Эта пленка является компонентом колебательного цикла, определяющего колебания

тока в области перехода от пассивного состояния к активному. Таким образом, причина этих колебаний, прежде всего, заключается в кратковременных изменениях толщины диффузионного слоя вследствие турбулентности электролита. С введением O_3 амплитуда колебаний увеличивается, т.е. озон способствует нарушению целостности и без того еще не сформировавшейся пленки, тем самым, ухудшая пассивируемость Ni.

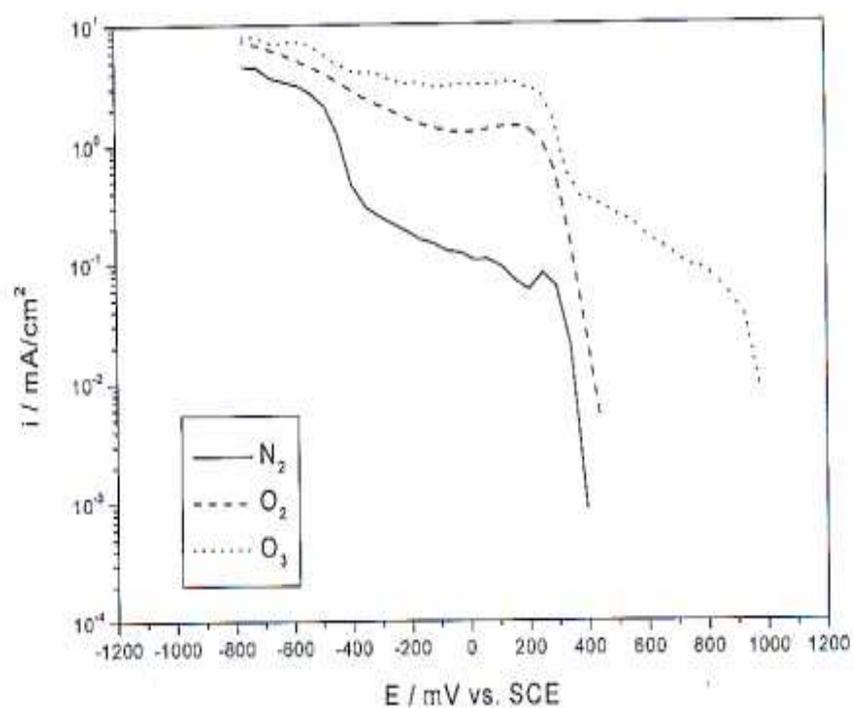


Рис. 16. Катодные поляризационные кривые платины в растворе 23 г/л Na_2SO_4 , pH=3, $t=500^{\circ}C$ с барботацией через раствор разных газов: азота, кислорода, озона

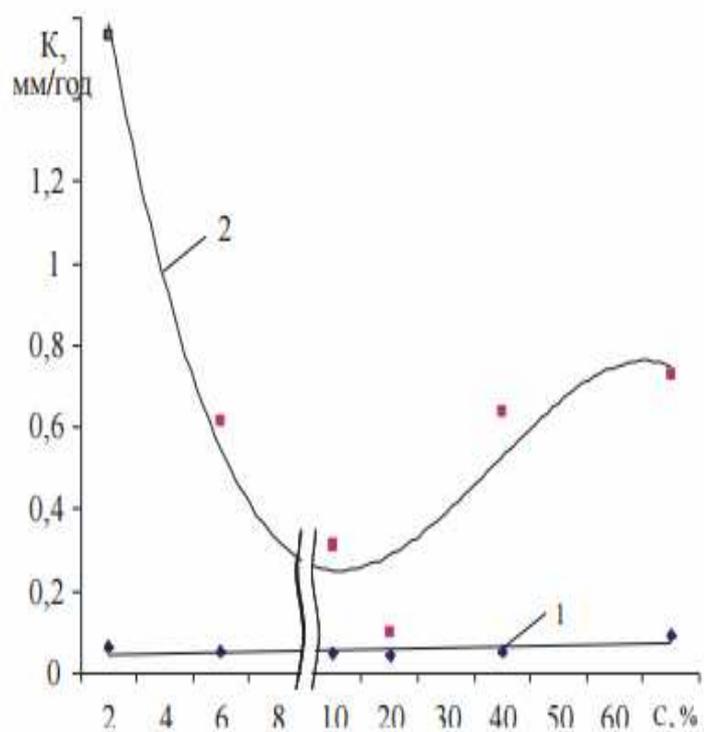
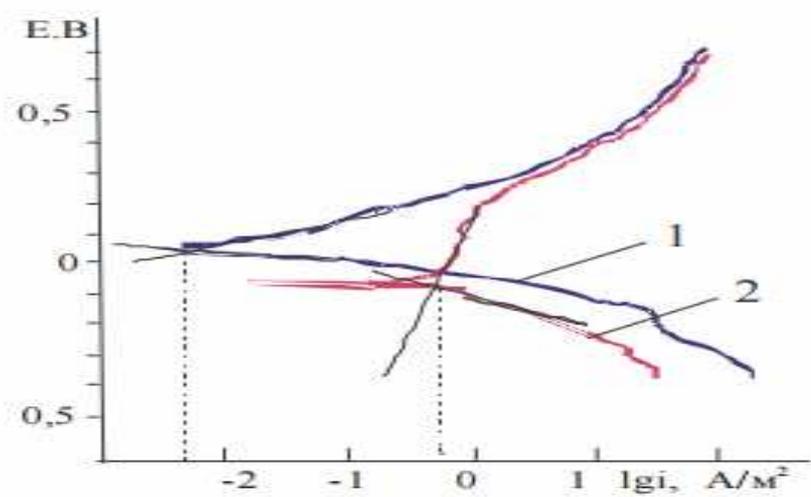
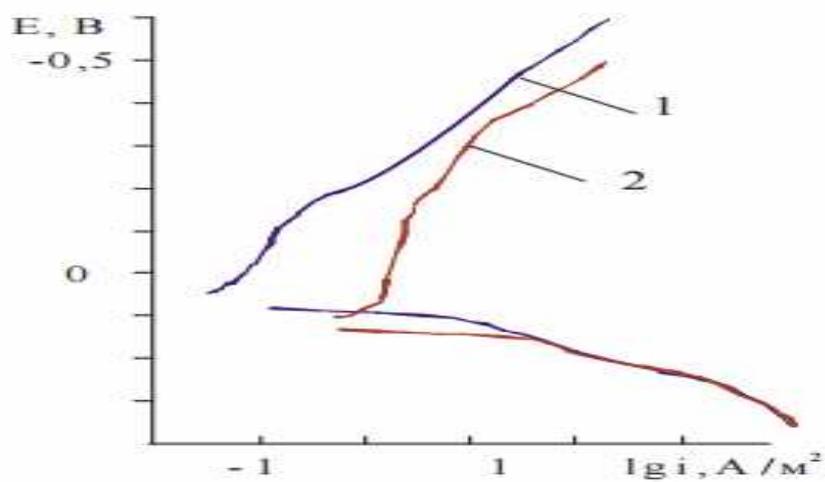


Рис. 17. Скорость коррозии Ni в растворах H_2SO_4 разных концентраций ($C, \%$): 1 – естественная аэрация; 2 – озонирование раствора



а)



б)

Рис. 18. Поляризационные кривые Ni в растворах: а) 2% H₂SO₄, б) 10% H₂SO₄; 1 – естественная аэрация; 2 – озонирование раствора

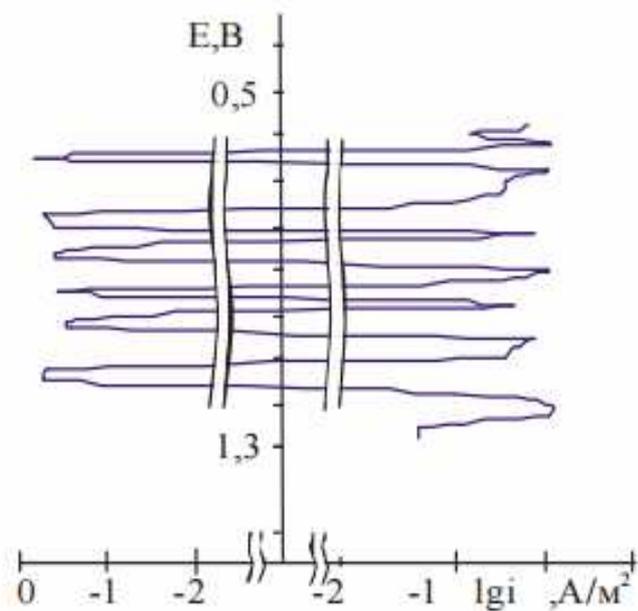


Рис. 19. Анодно-катодные колебания плотности тока на Ni в озонируемом растворе 2% H_2SO_4

Вывод:

Проведенные исследования поверхности никеля Оже- спектральным, электрохимическими и коррозионными методами в серной кислоте в присутствии озона выявили:

- увеличение скорости растворения во всем диапазоне концентраций серной кислоты и активное растворение границ зерен;
- смещение потенциала коррозии положительнее, т.е. в область активного растворения;
- с ростом потенциала становится возможным образование NiO, который способен реагировать с анионами электролита, т.е. растворятся по химическому пути;
- озон в кислых растворах снижает наводороживание металлов, взаимодействуя с водородом, диффундирующим из объема электрода, а также способствует растворению гидридов и этот эффект в 3-4 раза выше, чем в присутствии кислорода.
- колебания плотности тока, которые свидетельствуют об изменениях в адсорбционном слое и оксидных пленках.

Литература

1. <http://www.ceae.ru/The-commodity-markets5.htm>
2. <http://www.azovpromstal.com/news/one/id/5673>
3. <http://www.chem100.ru/elem.php?n=28>
4. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Никель>
5. Левин А. М. Конструкционные материалы и герметики в вакуумной приборостроении. М.: Машиностроение, 1986.-60 с.
6. Майселл Л., Гленг Р. Технология тонких пленок. М.: Советское радио, 1977, Т.1, 662 с.
7. Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Трушин О.С и др. Исследование влияния низкоэнергетичной ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру тонких пленок // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 92-97
8. Перекрестов В.И., Олемокой А.И., Корнющенко А.С., Косминская Ю.А. Самоорганизация квазиравновесных систем плазма—конденсат // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 5. С.1003-1009.
9. Жиглинский А.Г. Кучинский В.В. Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью. М.: Энергоатомиздат, 1991, 206 с.
10. Perekrestov V.I., Olemskoi A.I., Kosminska Yu.O., Mokrenko A.A. Self-organization of quasiequilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices // Physics Letters A. 2009. V. 373. P. 3386–3391
11. <http://weldingsite.in.ua/nikel.html>
12. Бекман И.Н., Романенко О.Г., Тажибаева И.Л., Шестаков В.П
13. Арапов Б.А. и др. Об одном пути усиления эффекта оже-деструкции в молекулярных системах. // Изв. вузов. Физика. - 2000.- т.43, N.1. - с.98-100
14. Паралис Э.С. Эффект Оже. – Таш.: 1969.

15. M.Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger et al., Science v.291 , 1923 (2001).
16. Ivan P. Christov, Margaret M. Murane, and Henry C.Kapteyn. Phys.Rev.Lett., v.78, 1251 (1997).
17. Lander J. Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials. Phys. Rev., 91, 1382 (1953).
18. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир, 1984.
19. Блохин М.А., Методы рентгеноспектральных исследований, М., 1959
20. Блохин М.А., Физика рентгеновских лучей, 2 изд., М., 1957.
21. Ванштейн Э.Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, М.-Л., 1950.
22. Бокай Г.Б., Порай-Кошиц М.А., Рентгеноструктурный анализ, М., 1964.
23. Пласкеев А. В. О кристаллохимическом влиянии малых легирующих добавок на процесс растворения коррозионно-стойких сталей в активном состоянии / А. В. Пласкеев, В. М. Княжева, А. М. Колотыркин [и др.] // Защита металлов.-1981.- Т. 17.-С. 661-669.
24. Колотыркин Я. М. Использование кислорода для защиты конструкционных металлических материалов от коррозии в водных средах / Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович, А. И. Касперович // Итоги науки. Коррозия и защита от коррозии.-М.: ВИНТИ,1981.-Т.8.-С.3-45
25. Фрейман Л. И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. –Л.: Химия, 1972.-240 с.
26. Татарченко Г. О., Шаповалова И. Н., Черкач К. В., Коррозия металлов и сталей с озонно - кислородной деполяризацией, 2015.
27. Анализ поверхности методом Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Пер. с англ. Д. Бриггса, М. П. Сиха.-М.: Мир, 1987.-600 с.

28. Атлас Оже- спектров химических элементов и их соединений: Депонированная рукопись № 6359-И86/Иванов В. Ш., Брытов И. А., Кораблев В. В. И [и др.]-М.: ЦИОТ ПИК ВИНТИ 1986.- С 121-125.
29. Decker R.F. and Freeman J.W. Mechanism of beneficial effects of boron and zirconium on creep- rupture properties of a complex heat resistant alloy // 1958.
30. Pehkonen A. The effect of dissolved ozone on the corrosion behavior of some stainless steels: diss. doct. / Pehkonen A. Technology. – 2001. Finland. – 117p.
31. Томашов Н.Д. Озон как катодный деполяризатор в процессах коррозии металлов. / Н.Д. Томашов, А.З Валиулина // Журнал физической химии. – Т. 26, № 3. – 1952. – С. 417 –423.
32. Шаповалова И.Н. Квантово–химическая модель активных центров электрохимической коррозии металлов / И.Н. Шаповалова, Г.О. Татарченко, И.И. Захаров [и др.] // Физ.–хим. мех. материалов. –2005. –№1. –С. 12–18.
33. Жук Н.П. Коррозия и защита металлов. Расчеты / Жук Н.П. – М.: МАШГИЗ, 1957. – 291с.
34. Brown E.E. Effect of flow rates on localized corrosion behaviour of 304 stainless steel in ozonated 0.5 N NaCl / E.E.Brown, H.H. Lu, D.J. Duquette // Corrosion. – 1992. – V.48, №12. – P. 970–975.
35. Videla H.A. Using ozone to control biofilms / H.A. Videla, M.R. Viera, P.S. Guimet // Materials Performance. –1995. –V.34, № 7. –P. 40–44
36. Zhuravlev V.K. Effect of cerium and silver ions on the electrochemical corrosion behaviour of stainless steel in ozonized solution of nitric acid / V.K. Zhuravlev, M.M. Kurteпов, E.F. Bochareva // Protection of metals. 1974. –№ 3. –P. 274– 275.
37. Pehkonen A. The effect of dissolved ozone on the corrosion behavior of some stainless steels: diss. doct. / Pehkonen A. Technology. – 2001. Finland. – 117p.

38. Зарцын И.Д. Кинетика химически сопряженных реакций растворения металла в присутствии окислителя / И.Д. Зарцын, А.Е. Шуругуров, И.К. Маршаков // Защита металлов. – 2000. –Т. 36, №2. – С.164–169.
39. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов / Туфанов Д.Г. – М.: Metallurgy, 1973. – 351 с.
40. Matsudaira M. Dissolved ozone effects on corrosion of metals in water/ M. Matsudaira, M. Suzuki, Y. Sato / Materials Performance. – 1981. – V.20, №11. – P. 55–56.
41. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. – М.: Наука, 1974. – С. 322.
42. Кузуб В.С. Анодное поведение металлов и сталей в озонируемой серной кислоте / В.С. Кузуб, В.С. Новицкий, Е.А. Величко, Н.Ф. Тюпало // Журнал прикладной химии. – 1981. – Т.54, № 1. – С. 179–183.
43. Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция / А.Т. Ваграмян, М.А. Жамагорцянец. – М.: Наука, 1969. – 198с.
44. Арольд Я.И. Перенапряжение водорода на низкоиндексных гранях монокристалла никеля в растворах серной кислоты / Я.И. Арольд, Ю.К. Тамм // Электрохимия. – 1989. – Т.25. – С. 418–421.
45. Козачинский А.Э. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в растворах серной кислоты / А.Э. Козачинский, А.П. Пчельников, Я.Б. Скуратник [и др.] // Защита металлов. – 1992. – Т.28, №2. – С.191–195.
46. Колотыркин Я.М. Растворение железа, хрома и их сплавов в серной кислоте по химическому механизму / Я.М. Колотыркин, Г.М. Флорианович // Защита металлов. – 1965. – Т.1. – С. 7–12.
47. Колотыркин Я.М. К вопросу об электрическом поведении металлов в условиях пассивации / Я.М. Колотыркин, В.М. Княжева // Журн. физ. химии. – 1956. – Т. 30. – С. 1990–1996.

48. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов/ Скорчеллетти В.В. – Л.: Химия, 1973. – 264 с.
49. Sato Y. Dissolved ozone effect on corrosion of metals in water/ Y. Sato, M. Suzuki, M. Matsudaira // Boshoku Gijutsu. –1982. – V. 31, №5, – P. 319–324.
50. Акимов А.Г. Электромодуляционная спектроскопия поверхности хромоникелевых сталей в серной кислоте / А.Г. Акимов, М.Г. Астафьев, И.Л. Розенфельд // Защита металлов. – 1979. – Т.15, №5. – С.557–560.
51. Малышева Т.В. О накоплении ионов железа, хрома и никеля в сернокислых растворах при травлении легированных сталей / Т.В. Малышева, А.С. Афанасьев, Н.П. Руденко // Защита металлов. – 1978. – Т.14. – С.469–471.
52. Маркосян Г.Н. Коррозионное поведение наводороживания никеля в растворе серной кислоты / Г.Н. Маркосян, А.П. Пчельников, В.В. Лосев // Защита металлов. – 1997. –Т. 33, №5. – С.503–505.
53. Чан Гуэ Минь Влияние соотношения воды и диметилформамида в сернокислых растворах на пассивацию железа, никеля и хрома / Гуэ Минь Чан, В.А. Сафонов / Защита металлов. – 1993. – Т.29, №3. – С.324–330.