

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ОБУСЛОВЛЕННОСТЬ МЕХАНИЗМОВ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

© 2000 г. В.Ю. Кондрашин, И.К. Маршаков

Воронежский государственный университет

Практическое осуществление любого из триады общепринятых механизмов анодного растворения гомогенных металлических сплавов – равномерного, псевдоселективного и селективного с фазовым превращением в поверхностном слое – определяется вероятностью возникновения зародышей новой фазы на поверхности растворяющегося сплава, а также кинетическими параметрами реакций ионизации и обратного осаждения ионов благородного компонента. Движущую силу фазообразования обеспечивает сопряжение парциальных реакций ионизации компонентов. Подавляя это сопряжение, можно в значительной степени влиять на склонность сплавов к селективному растворению.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые двухкомпонентные металлические растворы и химические соединения металлов (интерметаллиды) могут участвовать в реакциях анодного окисления так, что ионизация затрагивает либо оба компонента в равной мере, либо касается преимущественно одного из них. При этом следует иметь в виду, что о конкретном характере процесса возможно говорить, лишь подразумевая определенную фазу его развития, поскольку соотношение парциальных скоростей ионизации компонентов со временем может изменяться в весьма широких пределах. Типичный сценарий этих превращений выглядит следующим образом. В первый момент с анодной поверхности преимущественно ионизируются атомы благородного компонента, и замедленная стадия этой индивидуальной анодной реакции некоторое время остается контролирующей. Далее, по мере протекания процесса, в приграничных слоях сплава постепенно нарастает градиент концентрации, и контролирующей стадией становится нестационарная диффузия атомов благородного металла из объема твердого тела к поверхности [1-5]. В итоге создается поверхностный слой (диффузионная зона), определяющий на следующем этапе все основные электрохимические свойства фазы.

Если при этом попутно достигается потенциал ионизации благородного компонента, селективное растворение может смениться равномерным, при кото-

ром электродные потоки компонентов в раствор пропорциональны их концентрациям в глубине сплава [6-8]. Со временем равномерное растворение может вновь перейти в селективное - вследствие фазовых превращений в поверхностном слое сплава [9-11] либо благодаря обратному осаждению ионов благородного металла из раствора, т.е. механизму псевдоселективного растворения [4,12-14]. При очень высокой склонности к селективному растворению этап равномерного растворения обычно не достигается: непосредственно за образованием диффузионной зоны наступает фазовое превращение в поверхностном слое. Иногда новая фаза сохраняет столь высокую неравновесность и удельную поверхность, а, следовательно, и активность, что с ростом ее массы суммарная скорость ее собственного растворения в конце концов балансирует скорость ее возникновения. В итоге, несмотря на очевидную селективность отдельных стадий процесса, его внешний баланс приближается к балансу равномерного растворения. Этот механизм назван псевдоравномерным растворением [15].

Принципиальное отличие первых двух механизмов от остальных состоит в том, что во время их протекания диффузионной зоны в твердом теле либо еще нет, либо она только формируется. Последующие же идут уже с участием этой зоны, представляющей важный атрибут растворения сплава. На первый взгляд может показаться, что все эти механизмы непременно разделены во времени и автономны. Однако они вполне могут совмещаться. К примеру, фазовые пре-

вращения в поверхностном слое иногда происходят одновременно с псевдоселективным растворением [10]; не исключены они и на стадии формирования диффузионной зоны [16].

Ранее было показано, что термодинамические предпосылки процессов селективного растворения с фазовым превращением и псевдоселективного растворения одни и те же [17] и что оба эти процесса обусловлены сопряжением реакций ионизации неблагородного и благородного компонентов [18-20]. В данной статье обсуждается термодинамическое единство этих механизмов с механизмом равномерного растворения, их взаимная обусловленность и преемственность, т.е. возможность перехода одного вида анодного растворения сплава в другой. Рассматривается также принципиальная возможность управления сопряжением реакций как способ воздействия на склонность сплавов к селективному растворению.

ВЕРОЯТНОСТЬ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И МЕХАНИЗМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА

Как уже упоминалось, при селективном растворении неблагородного компонента А под фронтом растворения сплава В-А образуется неравновесный слой, обогащенный благородным компонентом В. Он представляет собой диффузионную зону с градиентом концентраций до 10^{14} моль/м⁴. Этот слой и определяет текущие электрохимические свойства фазы. При сильном различии стандартных электродных потенциалов компонентов ($E_{B^{z+}/B}^0 - E_{A^{z+}/A}^0 \gg RT/F$) поверхность электрода будет состоять практически из атомов металла В. Термодинамическая активность В на поверхности оказывается выше его активности в собственной фазе В⁰, т.е. $a(B^*) > a(B^0)$; символом В* обозначен компонент В на поверхности. Пока существует градиент концентрации атомов А и В у поверхности твердого тела, это неравенство, справедливое и при электродном равновесии, и при анодном растворении электрода [21], трактуется термодинамикой необратимых процессов как результат возникновения дополнительного силового поля между атомами [18,20].

Сказанное позволяет считать поверхностный слой сплава метастабильной фазой, потенциально склонной к самопроизвольному фазовому превращению [17,18,20]:

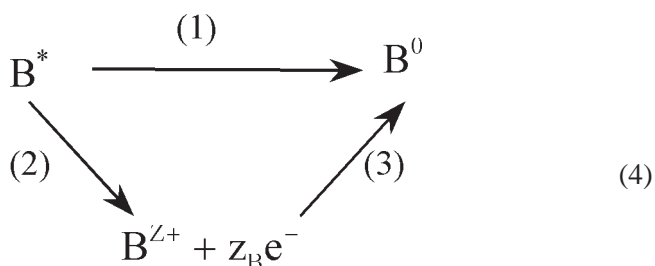


Итогом процесса (1) является выделение на элек-

троде кристаллов В⁰. В некоторых случаях образуется двухкомпонентная фаза В-А, которая в сравнении с исходным составом обогащена металлом В [9-11, 22]. Превращение (1) может быть результатом и двух последовательных электрохимических процессов: ионизации В* и затем восстановления ионов В^{z+} в фазу В⁰ [4, 12-14]:



Непосредственно из общих принципов термодинамики следует, что в схеме



соблюдается строгое равенство изменений термодинамических функций состояния в процессе неэлектрохимического и электрохимического образования В⁰. Однако это не значит, что термодинамическая возможность (1) равносильна возможности превращений (2)-(3). При значительных кинетических ограничениях потенциалопределяющей реакции (2) состояние $B^{z+} + z_B e^-$ может оказаться термодинамически более выгодным, чем состояние В⁰, и электрохимическое превращение В* ограничится лишь ионизацией атомов В. Поэтому при определении движущей силы образования фазы В⁰ электрохимическим путем нужно исходным состоянием считать не В*, а $B^{z+} + z_B e^-$; не следует отождествлять и термодинамические предпосылки этого пути с предпосылками фазового превращения (1). В простейшем же случае, когда ни перенос заряда, ни иные кинетические стадии не лимитируют реакции (2), образование В⁰ как по (1), так и по (2)-(3) термодинамически равновероятно [17]. Действительно, по (4) общая убыль химического потенциала компонента В в превращении (1) равна

$$\Delta\mu_1 = \Delta\tilde{\mu}_2 + \Delta\tilde{\mu}_3,$$

где $\Delta\tilde{\mu}_2$ и $\Delta\tilde{\mu}_3$ - суммарное изменение электрохимических потенциалов в реакциях (2) и (3). При обратимой ионизации компонента В $\Delta\tilde{\mu}_2 = 0$ и тогда $\Delta\mu_1 = \Delta\tilde{\mu}_3$. Следовательно, о преобладании того или

иного пути можно судить лишь по связанным с ними кинетическими затруднениями.

По теории нуклеации [23,24] превращение метастабильной фазы V^* в стабильную начинается с флуктуационного возникновения центров кристаллизации – зародышей фазы V^0 . Если материнская фаза V^* изотропна, а зародыш V^0 имеет форму шара, то гиббсова энергия образования зародыша критического радиуса равна

$$\Delta G_f^* = \frac{16\pi V_m^2 \sigma_{*0}^3}{3[\mu(V^*) - \mu(V^0)]^2}, \quad (5)$$

а вероятность его возникновения

$$P^* \sim \exp(-\Delta G_f^*/RT); \quad (6)$$

здесь V_m – молярный объем фазы V^0 , σ_{*0} – поверхностное натяжение на границе V^* и V^0 , а $\mu(V^*)$ и $\mu(V^0)$ – химические потенциалы вещества V в соответствующих фазах бесконечно большого радиуса.

В нашем случае зародыши образуются не в изотропной среде, а на поверхности раздела V^* и раствора электролита L . Допустим, что критический зародыш имеет форму шарового сегмента¹ с краевым углом $\theta \neq 0$. Как известно, значение θ определяется условием механического равновесия на поверхности [25]:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{*0} - \sigma_{*L}}{\sigma_{0L}}; \quad (7)$$

здесь σ_{ij} – поверхностное натяжение на границе фаз i и j ; символы $*$, 0 и L соответствуют фазам V^* , V^0 и L . Уравнения (5) и (6) останутся в силе и для зародыша в форме шарового сегмента, если вместо σ_{*0} использовать эффективную величину поверхностного натяжения, равную согласно [26]

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{0L} \left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \right)^2 \cdot (2 - \cos \theta). \quad (8)$$

Тогда формула вероятности (6) приобретает следующий вид:

$$P^* \sim \exp \left\{ - \frac{16\pi V_m^2 \sigma_{\text{eff}}^3}{3RT[\mu(V^*) - \mu(V^0)]^2} \right\}. \quad (9)$$

Фазы V^* и V^0 совпадают по составу и могут даже иметь один и тот же тип кристаллической решетки. Однако в процессах (1) и (3) все же совершается фазообразование на чужеродной поверхности. К приме-

ру, катодное восстановление ионов Cu^+ и Cu^{2+} на поверхности латуни $\alpha\text{-Cu}_{30}\text{Zn}$ и $\beta\text{-Cu}_{44}\text{Zn}$, прошедших стадию образования диффузионной зоны, всегда ведет к возникновению отдельных трехмерных кристаллов Cu^0 , но не к наращиванию монослоев металла (см. также [16]). Таким образом, в формуле (7), а следовательно, и в (9) $\sigma_{*0} > 0$.

В силу соотношения $\mu(V^*) - \mu(V^0) = RT \ln[a(V^*)/a(V^0)]$ аргументом функции (9) может быть и термодинамическая активность компонента V на границе сплава и раствора электролита [21]. При отсутствии анодного растворения электрода или при незагруженной ионизации (2) величина $\mu(V^*) - \mu(V^0)$ связана с ЭДС гальванического элемента V^* (поверхность сплава) / V^{Z+}/V^0 , или со сдвигом анодной поляризационной кривой металла V^0 относительно парциальной анодной кривой компонента V фазы $V\text{-}A$, т.е. $\mu(V^*) - \mu(V^0) = z_B F \Delta E$. С учетом вышесказанного формула (9) принимает вид

$$P^* \sim \exp \left\{ - \frac{16\pi V_m^2 \sigma_{\text{eff}}^3}{3R^3 T^3 \ln^2[a(V^*)/a(V^0)]} \right\} = \exp \left\{ - \frac{16\pi V_m^2 \sigma_{\text{eff}}^3}{3RT(z_B F \Delta E)^2} \right\}. \quad (10)$$

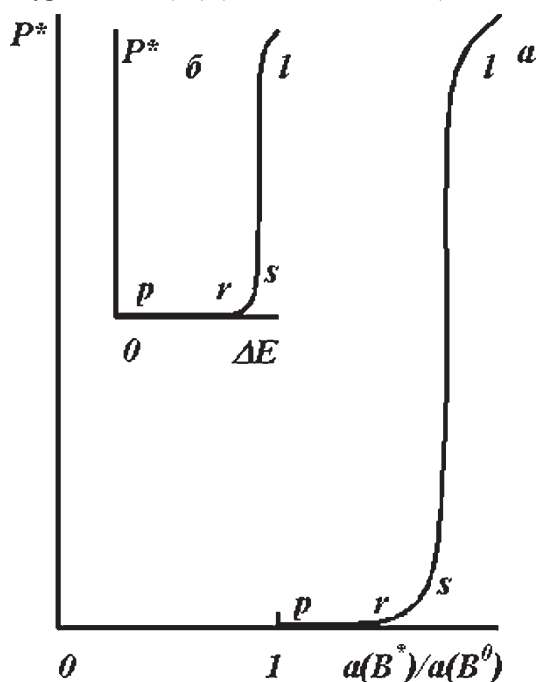
Легко видеть, что при $\mu(V^*) > \mu(V^0)$ (или при $\Delta E > 0$, или $a(V^*) > a(V^0)$) вероятность зародышеобразования P^* непременно больше нуля. Это значит, что фаза $V\text{-}A$ потенциально склонна к выделению фазы V^0 , а следовательно, и к селективному растворению [17].

Изменение P^* как функции $a(V^*)/a(V^0)$ при постоянстве V_m , σ_{eff} и T , согласно (10), изображено на рис. 1, а линией prsl . В зависимости от вероятности образования зародышей новой фазы будет вероятен тот или иной механизм растворения сплава.

Обратимся к фазе с малым содержанием компонента A . Экспериментальные данные [21,27] и теоретические соображения [18-20] свидетельствуют, что после образования диффузионной зоны отношение $a(V^*)/a(V^0)$ будет лишь немного выше единицы. Следовательно, вероятность зародышеобразования окажется хотя и ненулевой, но очень малой, попадающей на участок pr . В этой области активностей фазообразование на поверхности растворяющегося сплава как по схеме (1), так и по схеме (2) – (3) маловероятно: компоненты могут ионизоваться равномерно, хотя теоретически такой сплав все равно сохраняет некоторую склонность к селективному растворению. Таким образом, участок pr есть участок равномерного растворения.

¹ Форму зародышей медной фазы, близкую к указанной (“холмики”), наблюдали сразу же после образования в $\beta\text{-Cu}_{44}\text{Zn}$ диффузионной зоны [16].

Рис. 1. Вид зависимости вероятности зародышеобразования по уравнению (10) (пояснения в тексте).



Увеличивая в фазе долю неблагородного компонента либо выбирая подходящий состав раствора, можно добиться продвижения по линии $prsl$ вправо, до участка sl , т.е. до области быстрого зародышеобразования. Здесь вероятная длительность сохранения равномерности растворения столь мала, что ее трудно зарегистрировать экспериментально [10,28,29]. Растворение быстро переходит в селективное с фазовым превращением в поверхностном слое (1). Если в раствор поступило или в нем уже содержалось достаточное количество ионов V^{Z+} , вполне возможно одновременное образование фазы V^0 и путем их обратного осаждения (3), как при псевдоселективном растворении.

В переходной области rs функция (10) фактически претерпевает излом. При сравнительно невысокой вероятности зародышеобразования здесь реален этап растворения, близкого к равномерному, ведущий к накоплению V^{Z+} в растворе и сменяемый в дальнейшем восстановлением по схеме (3). Очевидно, участок rs наиболее благоприятен для псевдоселективного растворения, которое, в свою очередь, не исключает параллельной возможности неэлектрохимического фазового превращения (1).

Близкие по смыслу выводы получены в [20] методами термодинамики необратимых процессов.

Можно проиллюстрировать обусловленность механизмов анодного растворения и с помощью зависимости P^* от ΔE . Ее график подобен кривой на рис.

1, а, но линия $prsl$ исходит из начала координат (рис. 1,б), а смещение ΔE от нуля характеризует меру неравновесности, "пересыщения" фазы V^* . В остальной интерпретация зависимости P^* - ΔE не отличается от представленной выше.

ЗАТОРМОЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ И МЕХАНИЗМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА

Пока ионизация (2) не затруднена, между поверхностной фазой V^* и состоянием $V^{Z+} + z_B e^-$ (ионы в приэлектродной зоне, электроны в сплаве) практически сохраняется термодинамическое равновесие ($\Delta\tilde{\mu}_2 = 0$). Когда же реакция (2) кинетически заторможена, то место термодинамических равенств занимают неравенства: $\Delta\tilde{\mu}_2 < 0$ и $\Delta\mu_2 < \Delta\tilde{\mu}_3$ (см. схему (4)), и движущая сила процесса (3) неизбежно понижается. Если бы зародышеобразование происходило только по схеме (3), его вероятность, очевидно, уменьшилась бы. Поясним сказанное простым примером.

Пусть при анодном растворении сплава потенциалоопределяющая функция полностью принадлежит благородному компоненту², электронный переход в реакции (2) одностадиен, а кинетическое торможение обусловлено только замедленной ионизацией атомов V . Если механизм превращения (2) позволяет выделить перенапряжение перехода η_i в виде отдельного слагаемого [32,33], то искомая формула для P^* получится из (10) путем замены ΔE на меньшую величину $\Delta E - \eta_i$, чем и определится снижение вероятности возникновения критических зародышей по пути (3).

На самом деле параллельный путь зародышеобразования (1) электрохимическими реакциями не исключается. Поэтому в рамках используемых предположений можно считать, что на вероятности P^* составляющая перенапряжения η_i не сказывается, если с её появлением не изменяются $a(V^*)/a(V^0)$ и $\sigma_{\text{эф}}$.

Совсем другой вопрос – кинетика дальнейшего роста кристаллов сверхкритического размера вследствие обратного осаждения ионов V^{Z+} . Катодное пе-

² Это возможно, когда в сплаве есть устойчивая приповерхностная диффузионная зона. Она образуется особенно легко, если содержание компонента А в несколько раз меньше содержания компонента В. Примером могут быть α -твердые растворы системы Cu-Zn, Ag-Zn и др. [7, 8, 21, 27, 30, 31].

ренапряжение реакции (3) выражается разностью $\Delta E - \eta_i$. Поэтому скорость обратного осаждения зависит как от кинетических параметров процесса (2) (через η_i), так и от параметров самого процесса (3). Однако на начальных этапах псевдоселективного растворения, когда размер r растущего кристалла ненамного выше критического r^* , перенапряжение $\Delta E - \eta_i$ нужно заменить на $(\Delta E - \eta_i)(1 - r^*/r)$. Множитель $1 - r^*/r < 1$ учитывает избыток поверхностной энергии кристалла малой величины [17,34]. В дальнейшем, когда $r \gg r^*$, перенапряжение стремится к $\Delta E - \eta_i$, выполняя свою обычную роль. Ясно, что торможение обратного осаждения V^{Z+} препятствует и протеканию псевдоселективных процессов. Подробно этот вопрос рассмотрен нами ранее в [17].

При значительном кинетическом ограничении реакции (2) или высокой скорости анодного растворения сплава составляющая η_i может превзойти ΔE . Если $\Delta E - \eta_i < 0$, псевдоселективное растворение исключается, и возможна лишь прямая неэлектрохимическая фазовая перестройка. Участок r_s , ранее названный областью вероятностей, благоприятных для псевдоселективного процесса, теперь становится просто областью средних P^* , не представляющей промежуточного звена в механизме анодного растворения. Малые же вероятности участка r_s , как и прежде, отвечают равномерному растворению, которое, в силу неравенства $a(V^*)/a(V^0) > 1$, потенциально может переходить в селективное растворение с фазовым превращением.

Из сказанного следует, что механизм псевдоселективного растворения маловероятен для фаз, компоненты которых в качестве самостоятельных характеризуются низкими токами обмена. Примером может служить хорошо изученная система твердых растворов замещения Fe-Cr. В начальный период селективного растворения хрома образуется диффузионная зона, и поверхность сплава обогащается железом. Через несколько минут Fe и Cr переходят в раствор только в тех соотношениях, в каких они содержатся в объеме сплава – наступает этап устойчивого равномерного растворения [35-37]. При этом никаких признаков обратного осаждения ионов Fe^{2+} не замечено.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось, величины $a(V^*)/a(V^0)$ и соответствующие им ΔE , попадающие на участок r_s , обычно свойственны твердым растворам на основе

благородного компонента. Кристаллическая решетка таких сплавов почти не отличается от решетки чистого металла V^0 , и потому кристаллографические параметры не препятствуют возникновению кинетически устойчивой диффузионной зоны. Таким фазам присуще длительное состояние равномерного анодного растворения, и чем меньше в них второго компонента, тем менее вероятен, при прочих равных условиях, переход к селективным процессам. Известным примером служат α -твердые растворы системы Ag-Zn в нитратных [30] и Cu-Zn в концентрированных кислых хлоридных средах [7,8,21,27,31]. Для составов α -Ag₃₀Zn и α -Cu₃₀Zn (число указывает содержание Zn в молярных процентах) наблюдаемые $\Delta E = 13 - 15$ мВ, что соответствует $a(V^*)/a(V^0) = 1,66 - 1,80$. Высокая разность стандартных электродных потенциалов компонентов и быстрая ионизация серебра и меди из сплавов являются оптимальными предпосылками для наступления псевдоселективного растворения. Опытные данные показывают, что растворение α -Ag₃₀Zn при комнатной температуре остается равномерным в течение 2-3 час, а затем постепенно переходит в селективное [30]. На α -Cu₃₀Zn режим равномерного растворения сохраняется намного дольше. Обратное же осаждение меди проще наблюдать в горячем растворе [17].

Графики функций (10) отчетливо выявляют их пороговый характер: до точки r вероятность возникновения зародышей изменяется крайне мало, а затем стремительно возрастает. Этим свойством P^* обусловлен и скачкообразный, пороговый характер анодного поведения, столь свойственный интерметаллическим фазам [31]. С увеличением содержания благородного компонента A величины $a(V^*)/a(V^0)$ и ΔE также повышаются, а склонность фазы к селективному растворению изменяется до определенного предела незначительно, а затем быстро растет - устойчивое равномерное растворение переходит в селективное. В [31] подобрано более 20 примеров, когда небольшое изменение количественного состава фазы сопровождается очевидным изменением механизма анодного растворения. Особенно представительны данные для систем Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Ni и Cu-In, где эффект наблюдается в пределах одной и той же кристаллической структуры.

Когда растворению подвергается промежуточная фаза с кристаллической решеткой, отличной от решетки V^0 , образование устойчивой диффузионной зоны становится проблематичным. Для такой структуры характерно скачкообразное увеличение $a(V^*)/$

$a(B^0)$ и ΔE , что обычно приводит к перескоку P^* с участка rg на rs или даже на sl и к изменению механизма анодного растворения. Так, уже ближайшие промежуточные β -фазы систем $Ag-Zn$ и $Cu-Zn$ демонстрируют ярко выраженную селективность анодных процессов. Для сплава β - $Ag_{48}Zn$ вероятность P^* столь велика, что он селективно растворяется с выделением фазы Ag^0 без ионизации атомов серебра [31]. Измерить ΔE не удалось из-за невозможности обратимого взаимодействия фазы с ионами Ag^+ . Но на β - $Cu_{44}Zn$ параметр P^* меньше; очевидно, он принадлежит участку rs , что позволяет обнаружить непродолжительное растворение, близкое к равномерному, которое постепенно переходит в псевдоселективное и селективное с фазовым превращением [4, 10, 14, 28, 29, 38, 39]. По данным [28] здесь $\Delta E = 25-35$ мВ и $a(Cu^*)/a(Cu^0) = 2,7-3,9$. В пределах одной и той же β -структуры повышение концентрации цинка в сплаве ведет к сокращению периода равномерного растворения и к увеличению доли меди, проходящей прямое фазовое превращение [10]. Переходный характер анодного поведения β -фаз особенно проявляется в возможности легкого сдвига P^* как влево, на rg , так и вправо, на sl . Простейший способ достигнуть сдвига – комплексобразование компонентов раствора с ионами Cu^+ . Действительно, при замене хлоридного раствора аммиачно-хлоридным или тиоцианатным величина $a(Cu^*)/a(Cu^0)$ уменьшается с 2,7-3,9 до 1,8-1,9, и β -латунь растворяется без явных признаков селективности [28]. Аналогичный или противоположный эффект производит легирование сплава микродобавками некоторых металлов. В зависимости от природы последних β - $Cu_{44}Zn$ скачком изменяет анодное поведение либо в ту, либо в другую сторону [10].

Изменение термодинамической активности благородного компонента, вызванное как сменой структуры, количественного и качественного состава фазы, так и состава раствора, можно объяснить, если учесть, что реакция ионизации А взаимосвязана, сопряжена с реакцией ионизации В. Первая индуцирует вторую, передавая ей часть электрохимической энергии [18-20]. Чем существеннее эта передача, тем выше $a(B^*)/a(B^0)$ и тем более вероятно, при прочих равных условиях, возникновение селективных процессов. Следовательно, подавление сопряжения – путь практической модификации электрохимических свойств сплава.

Не останавливаясь на теоретических основах этого явления, отметим, что на практике нужный результат достигается уже упомянутым комплексобразованием и легированием. Но особенно представительным

выглядит влияние поверхностно-активных добавок в раствор электролита. В отличие от комплексобразователей эти добавки не сказываются на равновесных потенциалах отдельных компонентов. Однако адсорбируясь на поверхности и уменьшая ее энергию, они заметно понижают эффективность сопряжения парциальных анодных реакций. Так, введение метилэтилкетона (0,03-0,10 М) в хлоридные растворы вызывает уменьшение активности меди на поверхности α - и β -латуни до 2-х раз со всеми вытекающими отсюда последствиями [29].

Нет сомнения в том, что главные черты анодного поведения сплава программируются на начальном этапе его растворения. Однако общая зависимость $P^* = P^*(\Delta\mu_1)$, объединяющая три механизма, объемно-диффузионной модели селективного растворения не охватывает: на кривой $prsl$ ей места не находится. Между тем, ряд экспериментальных данных и соображения, опирающиеся на термодинамику необратимых процессов [19, 20], свидетельствуют о неразрывности всех четырех механизмов. Например, известно, что снижение скорости нестационарной объемной диффузии цинка в медно-цинковых фазах, вызываемое изменением солевого состава раствора, введением поверхностно-активных добавок или влиянием легирующих элементов (As, Sn, Ni, Au и др.), коррелирует с повышением устойчивости последующего процесса равномерного растворения [28, 29, 40, 41]. Правда, корреляция эта имеет более сложную основу, и ее рассмотрение составляет предмет отдельного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По завершении начального этапа селективного растворения и образования в сплаве приповерхностной диффузионной зоны механизмы анодного растворения имеют единую физико-химическую основу, а реализация конкретного механизма определяется вероятностью образования критических зародышей фазы благородного компонента. Ненулевые вероятности ($P^* > 0$) указывают на потенциальную склонность фаз к селективному растворению. Равномерное растворение в свою очередь может предшествовать селективному, хотя при очень малых P^* оно может продолжаться практически неограниченное время. Умеренные значения P^* и слабая кинетическая заторможенность ионизации благородного компонента и восстановления его ионов способствуют наступлению псевдоселективного растворения. Оно выступает как необязательное переходное звено от равномерного растворения к селективному с фазовым превращением в поверхностном слое.

Последний же механизм включается немедленно, если вероятность зародышеобразования очень велика. Пороговая природа функции вероятности обуславливает и природу пороговых явлений, столь характерных для электрохимии интерметаллических фаз.

Из положения, что псевдоселективное и селективное растворение с фазовым превращением вызваны сопряжением парциальных реакций ионизации компонентов сплава, следует: для повышения устойчивости режима равномерного растворения необходимо подавление этого сопряжения. Последнее может быть достигнуто легированием фазы специальными компонентами, а также введением в раствор комплексообразователей или поверхностно-активных добавок.

ЛИТЕРАТУРА

- Pickering H.W., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. №7. P. 698.
- Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Электрохимия. 1979. Т. 15. №6. С. 837.
- Маршаков А.И., Пчельников А.П., Лосев В.В. // Электрохимия. 1982. Т. 18. №4. С. 537.
- Полунин А.В., Позднякова И.А., Пчельников А.П. и др. // Электрохимия. 1982. Т. 18. №6. С. 792.
- Маршаков А.И., Пчельников А.П., Лосев В.В. // Электрохимия. 1983. Т. 19. №3. С. 356.
- Пчельников А.П., Ситников А.Д., Лосев В.В. // Защита металлов. 1977. Т. 13. №3. С. 288.
- Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К. и др. // Защита металлов. 1978. Т. 14. №3. С. 258; 1979. Т. 15. №1. С. 34.
- Пчельников А.П., Ситников А.Д., Полунин А.В. и др. // Электрохимия. 1980. Т. 16. №4. С. 477.
- Маршаков И.К., Угай Я.А., Вигдорович В.И. и др. // Электрохимия. 1966. Т. 2. №2. С. 254.
- Маршаков И.К., Вязовикина Н.В. // Защита металлов. 1978. Т. 14. №4. С. 410.
- Пчельников А.П., Сокольская И.Л., Захарьин Д.С. и др. // Электрохимия. 1980. Т. 16. №10. С. 1479.
- Pchel'nikov A.P., Sitnikov A.D., Marshakov I.K. et al. // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. №5. P. 591.
- Вязовикина Н.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. // Электрохимия. 1981. Т. 17. №6. С. 838.
- Полунин А.В., Пчельников А.П., Лосев В.В. и др. // Электрохимия. 1981. Т. 17. №6. С. 838.
- Зарцын И.Д., Протасова И.В., Шугуров А.Е. и др. // Защита металлов. 1996. Т. 32. №5. С. 468.
- Алекперов С.Д., Пчельников А.П., Червяков В.Н. и др. // Защита металлов. 1989. Т. 25. №6. С. 883.
- Зарцын И.Д., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1986. Т. 22. №4. С. 528; Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. №2. С. 405.
- Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. №1. С. 3.
- Кондрашин В.Ю. // Защита металлов. 1992. Т. 28. №1. С. 48.
- Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. №4. С. 544.
- Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. // Защита металлов. 1979. Т. 15. №3. С. 337.
- Pickering H.W. // Corrosion Science. 1983. V. 23. №10. P. 1107.
- Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Т. 2: Научные статьи. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1958. С. 333.
- Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. С. 93.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. С. 554.
- Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. С. 14.
- Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1990. Т. 26. №3. С. 355.
- Кондрашин В.Ю., Боков Г.А., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1994. Т. 30. №3. С. 229.
- Кондрашин В.Ю., Овчинникова Е.А., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1997. Т. 33. №3. С. 259.
- Тутукина Н.М., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1988. Т. 24. №6. С. 920.
- Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1997. Т. 33. №9. С. 1017.
- Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с. (Vetter K.J. Elektrochemische Kinetik. Berlin: Springer-Verlag, 1961).
- Кондрашин В.Ю. // Электрохимия. 1998. Т. 34. №2. С. 160.
- Новаковский В.М., Иксанов Б.А., Толстая М.А. и др. // Защита металлов. 1984. Т. 20. №4. С. 565.
- Колотыркин Я.М., Княжева В.М., Пласкеев А.В. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. №2. С. 382.
- Чернова Г.П., Томашов Н.Д., Сердюк Т.М. // Защита металлов. 1987. Т. 23. №2. С. 272.
- Вязовикина Н.В., Ягупольская Л.Н., Иващенко Ю.Н. и др. // Защита металлов. 1988. Т. 24. №1. С. 60.
- Polunin A.V., Pchel'nikov A.P., Losev V.V. et al. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. №4. P. 467.
- Вязовикина Н.В., Горкина И.К., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1982. Т. 18. №10. С. 1391.
- Боков Г.А., Пчельников А.П., Маршаков И.К. и др. // Электрохимия. 1985. Т. 21. №7. С. 991.
- Зарцын И.Д., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1989. Т. 25. №1. С. 8.