

## К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В АКТИВНОМ СОСТОЯНИИ

© 2001 г. В.Ю. Кондрашин

*Воронежский государственный университет*

Обсуждается природа квазиравновесного электродного потенциала (бестокового и анодного) интерметаллической фазы при условии, что потенциалопределяющий процесс задается ее благородным компонентом. Рассмотрены причины характерного сдвига потенциала фазы относительно аналогичного потенциала чистого благородного компонента. Основа трактовки явления – положение об участии градиентной энергии приповерхностной диффузионной зоны. Последняя формируется на начальном этапе анодного процесса. Ее энергия обуславливает влияние непотенциалопределяющей электродной реакции на потенциалопределяющую. Предложены уравнения электрохимической термодинамики, на базе которых интерпретируются различные стороны анодного поведения гомогенных сплавов: наклоны анодных поляризационных кривых, термодинамическая активность благородного компонента на поверхности растворяющейся фазы, природа “критического” потенциала, природа легирующего действия третьего компонента и др.

### ВВЕДЕНИЕ

Логическим обоснованием принципа независимости химических реакций служит то, что элементарные акты взаимодействий совершаются в течение крайне малого отрезка времени ( $\sim 10^{-11}$  с) и в весьма ограниченном объеме пространства. Если два процесса, идущие в одном реакторе, элементарны, каждый акт взаимодействия происходит вне связи с другими, и независимость таких превращений вполне очевидна [1]. Многостадийность процессов, напротив, не исключает их взаимного влияния. Классическим примером служат сопряженные химические реакции, одна из которых возможна только в присутствии другой. Сопряжение совершается благодаря участию высокоактивных промежуточных частиц (обычно свободных радикалов), переносящих часть энергии первичного, экзергонического, процесса к вторичному, эндэргоническому [1,2]. Таким образом, в химической кинетике издавна разграничены процессы, которые можно было интерпретировать на основе положения о независимости, и те, которые требовали обязательного учета взаимного влияния.

В электрохимической кинетике и теории коррозии металлов аналогичный принцип – принцип независимого протекания электродных процессов – получил широкую известность и приобрел концептуальное значение благодаря работам А.Н. Фрумкина и Я.М. Колотыркина [3-5], К. Вагнера и В. Трауда [6] и других исследователей [7,8]. Он надолго составил плодотворную

основу анализа процессов на сложных электродах. Однако ряд электрохимических исследований последних лет отличается тем, что ставит во главу угла возможность взаимного влияния парциальных электродных реакций. Известным примером служит саморастворение металлов под действием кислородсодержащих окислителей [9-12]. В определенных ситуациях оно сопровождается переносом химической энергии от катодной полуреакции к анодной, что ограничивает выполнение принципа независимости. Другой пример – анодное растворение интерметаллических фаз. Корректная интерпретация этого явления может быть достигнута только ценой отказа от независимого рассмотрения парциальных электродных процессов [13-16]. Действительно, многие из этих процессов термодинамически невозможны, если игнорировать факт получения определенной порции энергии от других превращений. Уже одного этого обстоятельства вполне достаточно, чтобы должным образом оценить роль взаимного влияния реакций в электрохимии интерметаллических фаз. Те процессы, которые идут независимо от остальных, обычно демонстрируют тривиальность и характерных сторон анодного поведения сплавов не определяют.

Настоящая работа посвящена термодинамическому рассмотрению материальной основы и физико-химических последствий взаимного влияния парциальных электродных процессов в системе интерметаллическая фаза – раствор электролита, а также теоретическому обоснованию возможности управления эффективностью такого взаимовлияния.

ПРИПОВЕРХНОСТНЫЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ  
ГРАДИЕНТ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ – ОСНОВА  
ВЗАИМОСВЯЗИ АНОДНЫХ РЕАКЦИЙ.  
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИИ НА  
РЕАКЦИЮ

Как уже отмечалось, взаимосвязь реакций в гомогенных химических системах обязана общим промежуточным частицам, которые переносят энергию от одного процесса к другому. Отсутствие же таковых означает, что оба превращения независимы и идут со своими индивидуальными термодинамическими и кинетическими параметрами.

При электрохимическом окислении интерметаллических фаз участие активных промежуточных частиц или квазичастиц, которые бы соединяли собой парциальные электродные процессы, тоже не исключено [13-16]. Однако исходя из совокупности имеющихся на сегодня экспериментальных данных, представляется более вероятным иной путь взаимного влияния. Его основа заключена в приповерхностной диффузионной зоне, которая формируется на начальном этапе анодного процесса и сопровождает дальнейшее растворение фазы – как равномерное, так и селективное или псевдоселективное.

Энергетический атрибут диффузионной зоны – ее градиентная энергия, т.е. избыточная свободная энергия, которой обладает система с градиентами концентраций компонентов<sup>1</sup>, по сравнению с системой такого же состава, но без градиентов. При анодном растворении интерметаллической В, А – фазы физикохимия влияния ионизации неблагородного компонента А на ионизацию благородного компонента В при посредничестве диффузионной зоны представляется следующим образом.

Ограничимся для простоты малым содержанием неблагородного компонента в фазе ( $x_A \ll x_B$ , где  $x_A$  и  $x_B$  – молярные доли А и В). Тогда можно принять во внимание только градиент концентрации А и пренебречь градиентом концентрации основного компонента В. Изобразим зависимость  $x_A$  от координаты  $y$ , направленной перпендикулярно поверхности полубесконечного твердого тела ( $0 \leq y < \infty$ ). Горизонтальная линия 1 соответствует неизменяющейся концентрации компонента А, существовавшей до образования диффузионной зоны в твердом теле (рис. 1а). Формируя диффузионную зону, т.е. совершая переход от линии 1 к линии 2, необходимо перенести определенное количество вещества А из приповерхностной области в глубь твердого тела. Этот процесс, очевидно, несамопроизвольный и может быть осуществлен только при затрате энергии извне. Ясно, что фаза с распределением концентрации 2 имеет большую энергию по срав-

<sup>1</sup> Точнее – с градиентом химических потенциалов компонентов.

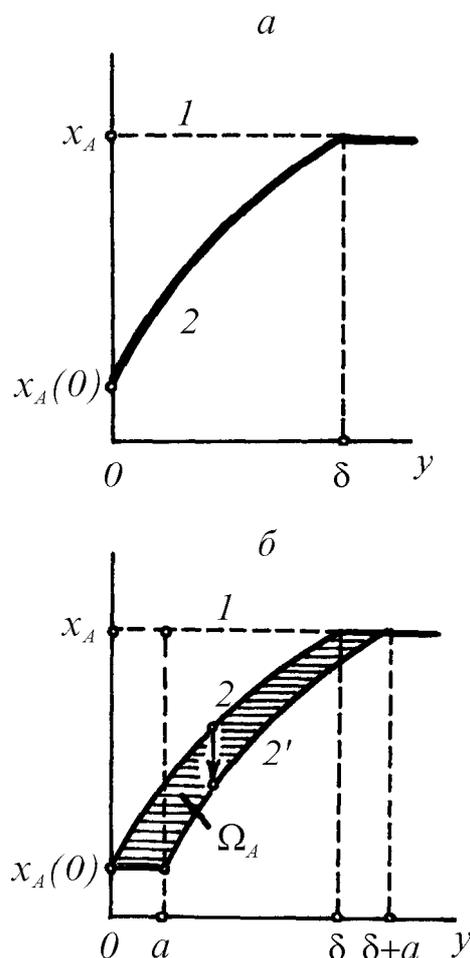


Рис. 1. Иллюстрация к обоснованию возможности взаимного влияния анодных реакций при посредничестве диффузионной зоны интерметаллической фазы

нению с фазой того же состава, но без градиента концентрации 1.

Сам факт повышенной энергии еще не является причиной различия потенциалов растворения  $V^{Z^+}/V^0$  – и  $V^{Z^+}/V^*$  – электродов, у которых  $V^0$  – компонент В в собственной фазе, а  $V^*$  – он же на поверхности В, А – фазы со сформированной диффузионной зоной. Различие будет определено тем дополнительным энергетическим эффектом, каким сопровождается потенциалопределяющий процесс



Он протекает при непосредственном участии концентрационного градиента, образованного непотенциалопределяющим компонентом А. Таким образом, здесь используется весьма необычное свойство  $V^{Z^+}/V^*$  – электрода, что потенциалопределяющей функцией обладает один компонент, а градиентную энергию создает другой. Будь эти функции собственностью одного и того же компонента, никакого различия квазиравновесных потенциалов названных электродов не было бы: градиентная энергия (или энергия другой природы, запасенная приповерхностной областью) создавалась и использовалась бы одним и тем же электродным процессом.

Для решения проблемы потенциала  $V^{Z^+}/V^*$  – электрода следует задать некоторый пробег каждой парциальной электродной реакции. Здесь мы сталкиваемся с еще одной особенностью электрода. Если реакция (1) совершит пробег  $d\xi_B > 0$ , то каков должен быть пробег сопряженной реакции ионизации другого компонента  $d\xi_A$ ? На термодинамическом уровне определенного ответа нет, поскольку отношение  $d\xi_B/d\xi_A$  в принципе может быть любым. Необходимо поставить вопрос более корректно: потенциал какого именно  $V^{Z^+}/V^*$  – электрода мы желаем определить? Остановимся на потенциале равномерного анодного растворения, которое происходит при постоянной толщине диффузионной зоны [17-19]. Тогда суммарный анодный процесс приобретет своеобразную стехиометрию, поскольку

$$\frac{d\xi_B}{d\xi_A} = \frac{x_B}{x_A}, \quad (2)$$

а концентрационная кривая 2 совершит параллельное перемещение в пространстве, а положение 2' (рис. 1б). Отметим, что неопределенность выбора  $d\xi_B/d\xi_A$  соответствует неопределенному значению искомого потенциала.

Осталось найти в диффузионной зоне тот дополнительный источник энергии, которым сопровождается общий пробег  $d\xi = d\xi_A + d\xi_B$ . Продвижение диффузионной зоны в глубь твердой фазы, переход от линии 2 к линии 2' сопровождается падением концентрации компонента А (на рис. 1, б показано стрелкой). В результате его химический потенциал  $\mu_A(y)$  в каждой точке диффузионного пространства у тоже понижается, что приводит к определенному выигрышу свободной энергии. При подсчете общего изменения термодинамического потенциала Гиббса  $dG$  в процессе (1) этот энергетический вклад градиентной природы должен быть учтен<sup>1</sup> (см. ниже). Понятно, что, получив дополнительную составляющую с отрицательным знаком, величина  $dG$  оказывается связанной с понижением анодного потенциала интерметаллической фазы.

Когда в металле В есть примесь металла L, более благородного, чем сам В (легирующая добавка), концентрационная зависимость  $x_L(y)$  окажется противоположной той, что показана на рис. 1. В таком случае анодный потенциал фазы должен быть положительнее потенциала  $V^{Z^+}/V^0$  – электрода. Наконец, по рис. 1б легко убедиться, что в отсутствие диффузионной зоны изменений  $\mu_A(y)$  нет, и предполагаемый источник энергии свою деятельность прекращает.

Если изложенные представления верны, можно говорить о влиянии одного парциального анодного про-

цесса на другой без участия высокоактивных промежуточных частиц. Их роль выполняет приповерхностная диффузионная зона, сообщающая интерметаллической фазе избыток свободной энергии.

В отличие от промежуточных частиц диффузионная зона представляет собой макроскопическое образование, построенное из обычных, невозбужденных атомов; ее посредническая индивидуальность обусловлена градиентом химического потенциала одного из компонентов фазы (в общем случае – градиентами химических потенциалов всех компонентов). Будучи сформированной на  $V^{Z^+}/V^*$  – электроде, она способна к практически неограниченному времени жизни, а потому может проявлять себя и после прекращения анодного растворения. В этом состоит кардинальное отличие диффузионной зоны от разного рода интермедиатов в гомогенных химических реакторах: интермедиаты немедленно исчезают, если генерирующий их процесс остановить.

Для количественной оценки эффективности влияния реакции на реакцию следует установить, насколько круто изменение  $x_A$  сказывается на изменении термодинамических параметров потенциалопределяющего процесса (1). Свяжем эту величину со свободной энергией ( $\Delta G^*$ ), перенесенной от одного компонента к другому. Согласно основному уравнению электрохимической термодинамики

$$\Delta G = -z_B F \Delta E_B^* \quad (3)$$

( $\Delta E_B^*$  – смещение квазиравновесного потенциала интерметаллической фазы относительно аналогичного потенциала  $V^{Z^+}/V^0$  – электрода), эту энергию полностью определяет  $\Delta E_B^*$ . Однако (3) выражает итоговый результат взаимовлияния реакций, никак не связанный с тем, какие количества веществ А и В участвуют в явлении. Введем нормировочный коэффициент  $x_B/x_A = (1-x_A)/x_A$ , учитывающий количественное соотношение компонентов в фазе. Тогда эффективность влияния выразится формулой

$$J^* = \frac{1-x_A}{x_A} z_B F |\Delta E_B^*|. \quad (4)$$

Легко видеть, что все параметры в (4) подлежат экспериментальному измерению.

Потенциалопределяющие функции процесса (1) указывают, что благородный компонент находится как бы в привилегированном положении. Поэтому эффективность влияния  $J^*$  определена параметрами одного лишь  $V^{Z^+}/V^*$  – электрода. Но из общих положений термодинамики необратимых процессов следует, что существует и обратная связь реакции ионизации компонента В с реакцией ионизации А [20], которая в подавляющем большинстве наших экспериментов остается ненаблюдаемой.

## ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Пусть в интерметаллической фазе создана диффузионная зона, в пределах которой молярная кон-

<sup>1</sup> Химический потенциал основного компонента  $\mu_B(y)$  при этом изменяется в противоположном направлении, что вызывает рост потенциала Гиббса. Однако если  $x_A \ll x_B$ , то  $|dG_B| \ll |dG_A|$ , и величиной  $dG_B$  можно пренебречь.

центрация компонента А уменьшается от объемного значения  $C_A(\infty)$  до некоторой величины  $y$  поверхности  $C_A(0)$ . Концентрация В изменяется в противоположном направлении. Произведем оценку энергии, запасенной диффузионной зоной.

Представим мысленно процесс восстановления объемной концентрации  $C_A(\infty)$  по всей фазе (релаксация). Очевидно, что в силу самопроизвольности процесса изменение термодинамического потенциала Гиббса будет отрицательным. Первая составляющая этого изменения, вызванная притоком компонента А в обедненный слой, положительна и равна

$$\Delta_1 G_A = \iint_{\Omega} \mu_A(C_A, y) dC_A dy, \quad (5)$$

где  $\mu_A(C_A, y)$  – химический потенциал компонента А в точке с концентрацией  $C_A$ , расположенной на расстоянии  $y$  от поверхности. Интеграл (5) равен объему геометрического тела, ограниченного поверхностью  $\mu_A(C_A, y)$  и плоскостью  $\mu_A = 0$ , образующие которого параллельны оси  $\mu_A$ , а направляющей служит граница области  $\Omega$ ; последняя ограничена линиями  $y=0$ ,  $C_A = C_A(y)$  и  $C_A = C_A(\infty)$  – см. рис. 2. Вторая составляющая изменения потенциала Гиббса отрицательная. Она обусловлена уходом А из объема фазы:

$$\Delta_2 G_A = \mu[C_A(\infty)] \cdot \int_0^{\infty} [C_A(y) - C_A(\infty)] dy.$$

Как было показано, суммарное изменение искомой величины

$$\Delta G_A = \Delta_1 G_A + \Delta_2 G_A$$

отрицательное, поскольку  $\Delta_1 G_A < |\Delta_2 G_A|$ . Очевидно, что обратный процесс – создание диффузионной зоны путем переноса А в противоположном направлении –

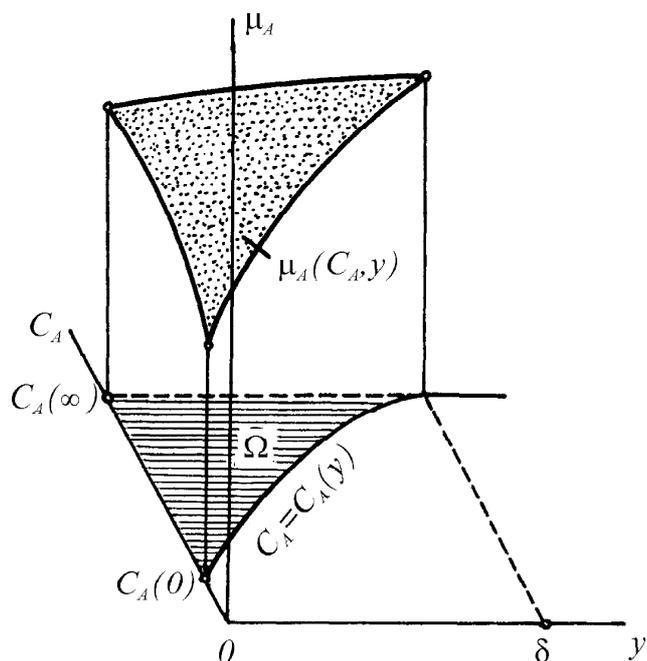


Рис. 2. Иллюстрация к вычислению энергетического интеграла (5)

сопровождается ростом потенциала Гиббса. Величина  $(-\Delta G_A)$  может считаться энергетическим запасом диффузионной зоны, или градиентной энергии.<sup>1</sup>

Перейдем к вычислению сдвига квазиравновесного электродного потенциала интерметаллической фазы, вызванного градиентной энергией. Зададим пробег реакции (1) при условии постоянства толщины диффузионной зоны  $\delta$ , или, что то же, при условии (2) и найдем соответствующий энергетический отклик. В результате пробега растворится слой толщиной  $a \ll \delta$ , и линия 2 на рис. 1б переместится вправо, в положение 2', ограничивая тем самым область интегрирования  $\Omega_A$ . Как уже отмечалось, этот пробег связан с уменьшением концентрации А на величину, показанную стрелкой. Одновременно концентрация компонента В изменится в противоположном направлении, выделив область интегрирования  $\Omega_B$  (иллюстрации не приводим).

По аналогии с (5) вызванная падением концентрации А убыль энергии Гиббса запишется как

$$\Delta G_A^* = - \iint_{\Omega_A} \mu_A(C_A, y) dC_A dy, \quad (6)$$

а порожденный концентрацией В рост энергии будет равен

$$\Delta G_B^* = - \iint_{\Omega_B} \mu_B(C_B, y) dC_B dy. \quad (7)$$

Полное изменение энергии Гиббса равно сумме (6) и (7). Таким образом, с этого момента эффект градиентной энергии рассматривается с учетом вклада каждого компонента фазы.

Для практического вычисления интегралов  $\Delta G_A^*$  и  $\Delta G_B^*$  необходимо знание зависимостей  $\mu_A = \mu_A(C_A, y)$  и  $\mu_B = \mu_B(C_B, y)$  в пределах диффузионной зоны с учетом всех осложняющих факторов (внутренние напряжения, силы поверхностного натяжения и др.). Иными словами  $\mu_A$  и  $\mu_B$  должны пониматься как локальные величины полных потенциалов в неравновесной области твердого тела. Ввиду отсутствия этой информации ограничимся простейшей ситуацией, считая фазу идеальным твердым раствором, в котором химические потенциалы компонентов всюду, при любых  $y$ , связаны с концентрацией логарифмическим законом:

$$\mu_A = RT \ln \frac{C_A}{C_A^0}, \quad \mu_B = RT \ln \frac{C_B}{C_B^0} \quad (8)$$

$C_A^0$  и  $C_B^0$  – концентрации А и В в собственной фазе. При таком допущении зависимость  $\mu_A$  и  $\mu_B$  от  $y$  исчезает. По рис. 1б легко убедиться, что теперь интеграл (6) может быть заменен двойным интегралом по прямоугольной области, ограниченной линиями  $y=0$ ,  $y=a$ ,  $C_A = C_A(0)$ ,  $C_A = C_A(\infty)$ ; с учетом по-

<sup>1</sup> Полная градиентная энергия двухкомпонентной фазы вычисляется с учетом аналогичных величин, созданных градиентом концентрации второго компонента.

дынтегральных функций (8) он преобразуется в двукратный интеграл:

$$\Delta G_A^* = \int_0^a dy \int_{C_A(0)}^{C_A(\infty)} RT \ln \frac{C_A}{C_A^0} dC_A. \quad (9)$$

Аналогичным образом может быть заменен и интеграл (7):

$$\Delta G_B^* = \int_0^a dy \int_{C_B(0)}^{C_B(\infty)} RT \ln \frac{C_B}{C_B^0} dC_B. \quad (10)$$

Знаки “минус” у (9) и (10) опущены, поскольку  $\mu_A < 0$  и  $\mu_B < 0$ . Эти интегралы вычисляются предельно просто.

Когда при равномерном растворении исчезает слой толщиной  $a$ , ионизации подвергается  $n_B = aC_B(\infty)$  моль/м<sup>2</sup> вещества В. Если растворяется идеальный твердый раствор, то концентрации атомов в сплаве и в собственных фазах компонентов равны ( $C_A^0 = C_B^0 = C^0$ ), т.е.  $C^0$  нужно понимать как концентрацию узлов кристаллической решетки системы В–А. С учетом последней

$$n_B = ax_B C^0, \quad (11)$$

где  $x_B = C_B(\infty)/C^0$  – молярная доля В в объеме фазы. Для нахождения суммы интегралов (9) и (10), соответствующей условию  $n_B = 1$  моль/м<sup>2</sup>, ее необходимо разделить на (11). Наконец, полагая, что потенциалопределяющие функции принадлежат только благородному компоненту и с учетом (3), получим окончательно:

$$\Delta E_B^* = \frac{RT}{z_B F} \cdot \frac{1}{x_B} \left[ x_A \ln x_A - x_A(0) \ln x_A(0) + x_B \ln x_B - x_B(0) \ln x_B(0) \right]; \quad (12)$$

$x_A = C_A(\infty)/C^0$  – молярная доля А в объеме фазы, а  $x_A(0) = C_A(0)/C^0$  и  $x_B(0) = C_B(0)/C^0$  – молярные доли А и В на поверхности раздела фаз. Таким образом, для идеального твердого раствора сдвиг квазиравновесного потенциала  $\Delta E_B^*$ , вызванный градиентной энергией диффузионной зоной, зависит только от его объемного состава и от того, насколько обеднена благородным компонентом поверхность. Отметим, что согласно (12) глубокое обеднение поверхности сказывается на  $\Delta E_B^*$  положительно.

Уравнение (12) описывает влияние неблагородного компонента на потенциалопределяющий электродный процесс: энергия градиентной природы, созданная главным образом компонентом А, определяет понижение потенциала  $V^{z+}/V^*$  – электрода. Формула эффективности влияния (4), преобразованная с учетом (12), приобретает вид:

$$J^* = \frac{RT}{x_A} \left[ x_A \ln x_A - x_A(0) \ln x_A(0) + x_B \ln x_B - x_B(0) \ln x_B(0) \right]. \quad (13)$$

Следуя [21], можно выразить термодинамическую активность потенциалопределяющего компонента, создающую электродный потенциал квазиравновесного процесса (1):

$$a_B^* = a_B \exp \left[ \frac{1}{x_B} \left( x_A \ln x_A - x_A(0) \ln x_A(0) + x_B \ln x_B - x_B(0) \ln x_B(0) \right) \right]; \quad (14)$$

$a_B$  здесь обозначает термодинамическую активность В на поверхности фазы, понимаемую в обычном смысле, т.е. как активность внутри макрофазы с содержанием компонента, равным  $x_B(0)$ .

Уравнения (12) – (14) предсказывают неравенства  $\Delta E_B^* < 0$ ,  $J^* > 0$  и  $a_B^* > a_B$ . Эти неравенства имеют макроскопическую основу, не связанную с какими-либо частицами – переносчиками энергии от процесса к процессу. Вывод уравнений опирается на идею, что в образовании электродного потенциала  $E_{B^{z+}/B^*}$  участвует весь неравновесный приповерхностный слой  $0 \leq y \leq \delta$ , а не одна поверхность твердого тела, хотя собственно потенциалопределяющая реакция (1) идет с участием поверхностных атомов В. Последняя фраза, в частности, свидетельствует, что известный термин “активность благородного компонента на поверхности растворяющейся фазы” [21] должен восприниматься в формально-термодинамическом аспекте, а не в буквальном смысле слова<sup>3</sup>. Уравнения сохраняют силу, пока квазиравновесное превращение (1) происходит при условии  $\delta = \text{const}$  и неизменном законе изменения  $C_A(y)$  и  $C_B(y)$  в пределах диффузионной зоны. В противном случае величины  $\Delta E_B^*$ ,  $J^*$  и  $a_B^*$  останутся произвольными. Из сказанного следует, что в системе  $V^{z+}/V-A$  невозможно предполагать определенного электродного потенциала, пока не определены названные выше условия существования диффузионной зоны.

Если концентрация неблагородного компонента на поверхности фазы крайне мала  $x_A(0) \rightarrow 0$ , уравнения (12) – (14) принимают более простой вид. В таком случае  $x_B(0) \rightarrow 1$  и  $a_B = a_{B^0}$ :

$$\Delta E_B^* = \frac{RT}{z_B F} \cdot \frac{1}{x_B} (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (15)$$

$$J^* = \frac{RT}{x_A} \cdot |x_A \ln x_A + x_B \ln x_B|, \quad (16)$$

$$a_B^* = a_{B^0} \exp \left[ \frac{1}{x_B} (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \right]. \quad (17)$$

Теперь величины (15)-(17) зависят только от объемного состава фазы и могут быть рассчитаны без использования эмпирических данных.

Изложенный метод может быть легко распространен и на количественное описание эффекта легирующих добавок.

<sup>3</sup> Для неидеальных интерметаллических фаз не исключено и буквальное повышение активности вследствие, например, появления внутренних напряжений в приповерхностном слое. Тогда в уравнении (14) нужно предполагать более высокое  $a_B$ , чем оно считалось до сих пор. Эту ситуацию мы рассматриваем как нюанс явления, а не как его основу.

Учитывая экспериментальные данные [22, 23], будем исходить из того, что легирующий эффект появляется после обогащения поверхности электрода этим элементом. Представим зависимость его концентрации в металлической фазе кривой  $C_L = C_L(y)$ , выходящей из точки с ординатой  $C_L(0)$  и ниспадающей до уровня  $C_L(\infty)$ . Снова совершим малый пробег анодной реакции, растворив слой толщиной  $a \ll \delta$ . Тогда кривая  $C_L(y)$  займет новое положение  $C'_L(y)$  – образуется область интегрирования, указывающая на возрастание концентрации  $L$  в пределах диффузионной зоны (иллюстрацию не приводим). Следовательно, легирующая добавка, обогащая поверхность (в составе твердого раствора или химического соединения с основными компонентами фазы), способна произвести собственную составляющую  $\Delta E_{BL}^*$ , которая противодействует главной величине  $\Delta E_B^*$ .

Если снова считать, что  $L$  входит в состав идеального твердого раствора, то соответствующая градиентная энергия определится интегралами вида (10):

$$\Delta G_L^* = \int_0^a dy \int_{C_L(0)}^{C_L(\infty)} RT \ln \frac{C_L}{C_L^0} dC_L.$$

Повторяя прежние рассуждения, придем к уравнению

$$\Delta E_L^* = \frac{RT}{z_B F} \cdot \frac{1}{x_B} \left[ (x_L \ln x_L - x_L) - \left( - (x_L(0) \ln x_L(0) - x_L(0)) \right) \right], \quad (18)$$

позволяющему оценивать влияние легирующего компонента на потенциал  $V^{Z+}/V^*$  – электрода.

Необходимо подчеркнуть, что уравнение (18) характеризует исключительно градиентное звено эффекта и ни в коей мере не затрагивает другие пути влияния  $L$  на электрохимические свойства металла или сплава. Так, ранее предложен кристаллохимический механизм легирования, в соответствии с которым мизерное количество атомов  $L$  способно повлиять на энергетическое положение поверхностных атомов основного компонента кристаллохимического твердого тела [24-27]. Есть гипотеза о каталитическом действии окисленной формы (ионов мышьяка в растворе), что предотвращает обесцинкование латуни [28]. Известно также торможение процесса ионизации цинка на стадии формирования диффузионной зоны из  $\alpha$  – и  $\beta$  – латуней специально подобранными добавками (As, Ni, Sn, P, Au и др.) [29,30]. Торможение может отрицательно сказываться на глубине обесцинкования поверхности, что в соответствии с (12) – (14) означает спад эффективности влияния одного парциального процесса на другой.

И все же, несмотря на обилие путей проявления  $L$ , величина (18) нам представляется если не всегда главной по численному значению, то универсальной по своей природе. В этом нетрудно убедиться, если принять во внимание, что  $\Delta G_L^*$  и  $\Delta E_L^*$  носят термодинамическую природу и не связаны с теми физико-химическими тонкостями, которые могут возникнуть в гомогенных системах  $B - L$  или  $B - A - L$ .

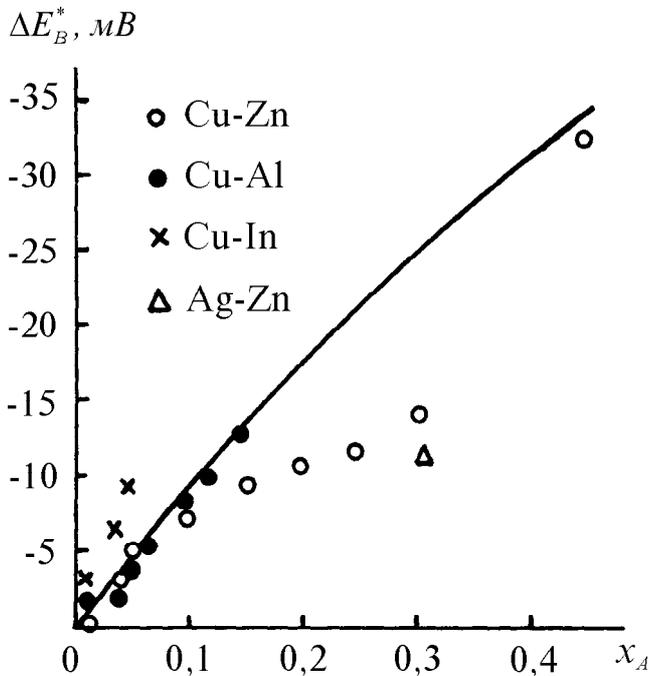
## СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Специфика сопряженных химических реакций состоит в том, что, исключив генерацию промежуточных частиц, обеспечивающих сопряжение, исключается и само это явление. Процессы, которым посвящена эта публикация, во многом сходны с сопряженными реакциями: и здесь, и там определяющее – в передаче энергии от одного превращения к другому. Однако изложенные выше представления о взаимосвязи анодных процессов к услугам промежуточных частиц не прибегают. Их роль выполняет диффузионная зона, запасающая энергию на стадии ее образования. Если сплав взаимодействует с ионами  $V^{Z+}$ , его потенциал располагается вблизи потенциала  $V^{Z+}/V^0$  – электрода. В таких условиях зона не способна к релаксации и обладает практически неограниченным временем жизни. Следовательно, в противовес промежуточным частицам, она в состоянии обеспечить свое влияние и после прекращения анодного растворения.

Обсудим ряд экспериментальных фактов, известных из литературы и полученных нами, и сопоставим их с выводами “градиентами” модели взаимного влияния электродных процессов.

1. Квазиравновесные потенциалы  $V^{Z+}/V^*$  – электродов, образованных интерметаллическими фазами, смещены относительно потенциала  $V^{Z+}/V^0$  – электрода в отрицательную сторону. Этот эффект наблюдали на фазах систем  $Cu - Zn$ ,  $Cu - Al$ ,  $Cu - In$  и  $Ag - Zn$  [31, 32]. Смещение не исчезает в течение длительного времени после отключения анодной поляризации. Так, в хлоридном растворе с ионами  $Cu^+$  на  $\alpha - Cu_{30}Zn$  – электроде  $\Delta E_{Cu}^* = -13 \pm 1$  мВ сохранялось в течение 72 час, не обнаруживая тенденции к уменьшению.

2. Для количественного сравнения экспериментальных и расчетных величин  $\Delta E_B^*$  остановимся на уравнении (15). Оно определяет смещение потенциала при условии полной потери компонента  $A$  поверхностью электрода, т.е. при условии максимальной разности концентраций  $x_A$  и  $x_A(0)$ . Вычисленная зависимость  $\Delta E_B^* - x_A$  представлена на рис.3; сюда же нанесены экспериментальные значения, полученные на  $\alpha$  – фазах системы  $Cu - Zn$ ,  $Cu - Al$ ,  $Cu - In$  и  $\beta$  – фазе состава  $Cu_{44}Zn$  в хлоридном растворе, а также на  $\alpha$  – фазе  $Ag_{30}Zn$  в нитратном растворе. По порядку самих величин  $\Delta E_B^*$  и по характеру их зависимости от  $x_A$  можно видеть хорошее или удовлетворительное соответствие, особенно при небольшом содержании неблагородного компонента (в пределах  $0 \dots 0,15$ ), т.е. там, где формирование диффузионной зоны еще не сопряжено с сильными внутренними напряжениями в твердом теле. Наилучшее согласие экспериментальных и теоретических значений показывает система  $Cu - Al$ , компоненты которой отличаются очень



**Рис. 3.** Зависимость  $\Delta E_B^*$  от молярной доли благородного компонента в объеме фазы при  $z_B = 1$  по уравнению (12). Кружки и крестики – значения, полученные экспериментально методом ЭДС в растворе 0,99 М NaCl + 0,01 М HCl +  $(0,1...5) \cdot 10^{-3}$  М  $Cu^+$ , треугольник – в растворе 0,1 М  $KNO_3$  +  $(0,1...3) \cdot 10^{-3}$  М  $Ag^+$ .

высокой разностью стандартных электродных потенциалов (это благоприятно для достижения условия  $x_{Al}(0) = 0$ ). Напротив,  $\alpha$  – фазы системы Cu – In, являясь метастабильными фазами [31], демонстрируют несколько больший уровень эффекта, чем это предсказывает уравнение (15). Причина состоит в том, что в таких фазах химические потенциалы  $\mu_A$  и  $\mu_B$  зависимости (8) заведомо не подчиняются.

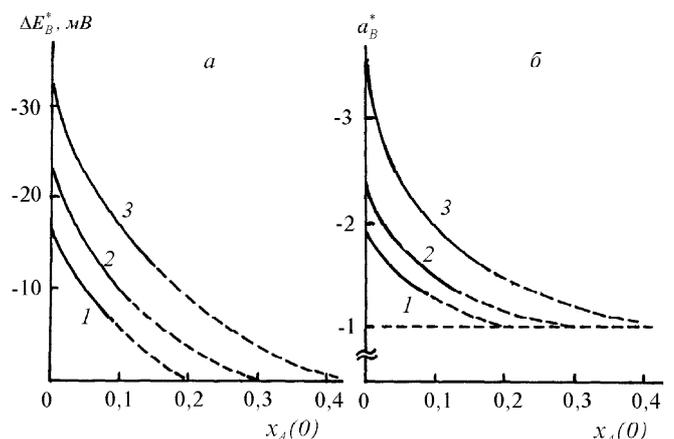
3. Из общей картины, изображаемой уравнением (15), как будто бы выпадают  $\alpha$  – твердые растворы системы Cu – Ga ( $x_A = 0,01...0,15$ ), для которых вне зависимости от количественного состава  $\Delta E_{Cu}^* = 0 \pm 2$  мВ [31]. Однако при внимательном рассмотрении оказывается, что никакой экстраординарной ситуации здесь нет. Реакция ионизации галлия из Cu15Ga – электрода ( $Ga \rightarrow Ga^{3+} + 3e^-$ ) при  $E = -0,10$  В (окисления меди нет) примечательна очень быстрым спадом анодного тока. Анодный заряд, израсходованный на ионизацию, составляет всего лишь  $1,5 \pm 0,4$  Кл/м<sup>2</sup>; это на два порядка меньше заряда, измеренного в аналогичных условиях на  $\alpha$  – Cu15Al-электроде. Его достаточно для ионизации атомов Ga, содержащихся в пределах одного атомного слоя твердого раствора. Мы имеем дело с системой, где не происходит формирования диффузионной зоны, а потому и невозможны градиентные эффекты.

4. Развитые представления дают весьма простую трактовку известному экспериментальному факту постоянства наклона анодных поляризационных кри-

вых для ряда интерметаллических фаз [33,34]; они также определяют условия, при которых наклон поляризационных кривых квазиравновесного анодного процесса будет отличаться от нернстового значения.

На первый взгляд может показаться, что роль градиентов концентраций в  $\Delta E^*$  – эффекте тем выше, чем тоньше, при прочих равных условиях, диффузионная зона. Действительно, когда  $\delta \rightarrow 0$  градиенты концентраций становятся огромными, и влияние одного анодного процесса на другой следует ожидать особенно внушительными. Казалось бы, должна существовать симбатная зависимость  $\Delta E_B^*$  от  $i_a$  и соответствующее уменьшение наклона против нернстового значения. И все же, несмотря на правдоподобность рассуждений, толщина зоны не сказывается ни на  $\Delta E_B^*$ , ни на наклоне поляризационной кривой. Дело в том, что переход от одного стационарного значения  $\delta$  к другому сопровождается пропорциональным изменением количества вещества А, вовлеченного в процесс воздействия на потенциал  $B^{z+}/B^*$  – электрода. Математически это выражается в том, что интеграл (6), а за ним и остальные уравнения не содержат  $\delta$ . Поэтому пока выполняются выбранные предпосылки и соблюдается условие условия  $x_A(0) = \text{const}$ , зависимости  $E_{B^{z+}/B^*} - \lg[B^{z+}]$  и  $E_{B^{z+}/B^*} - \lg i_a$  сохраняют нернстов наклон  $2,3RT/z_B F$ .

5. Один из главных выводов, следующий из уравнений (12) – (14), состоит в том, что если концентрация компонента А на поверхности сплава исчезающе мала ( $x_A(0) \rightarrow 0$ ), то величина  $|\Delta E_B^*|$  максимальна, определяется только объемным содержанием компонентов в сплаве и не зависит (при  $z_B = \text{const}$ ) от состава раствора электролита. Однако если  $x_A(0)$  остается на уровне, соизмеримом с  $x_A$ , градиентный эффект, естественно уменьшается. Уменьшаются при этом  $\Delta E_B^*$ ,  $J^*$  и  $a_B^*$ . На рис.4 изображены зависимос-



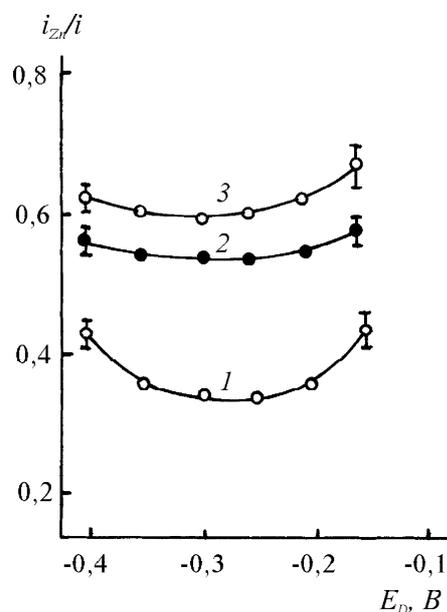
**Рис. 4.** Зависимость  $\Delta E_B^*$  от остаточной концентрации благородного компонента на поверхности (а) и соответствующая зависимость  $a_B^*$  от той же величины ( $\delta$ ), согласно уравнениям (12) и (14) при  $T = 298$  К,  $z_B = 1$ ,  $x_A = 0,2(1)$ ,  $x_A = 0,3$  (2) и  $x_A = 0,45$  (3).

ти  $\Delta E_B^*$  и  $a_B^*$  от  $x_A(0)$ , вычисленные по уравнению (12) для трех фиксированных значений  $x_A$ : 0,2, 0,3 и 0,45. С ростом поверхностной концентрации благородного компонента  $|\Delta E_B^*|$  и  $a_B^*$  быстро снижаются, причем наиболее резкий спад приходится на начало оси  $x_A(0)$ .

В связи с вышесказанным возникает вопрос, каким образом добавки органических ПАВ способствуют уменьшению  $|\Delta E_B^*|$  и понижению влияния одной анодной реакции на другую [35, 36]. Причина может состоять в торможении парциальной реакции ионизации атомов компонента А адсорбированной добавкой, что, в свою очередь, должно приводить к ненулевым поверхностным концентрациям. Экспериментальную проверку этой гипотезы проводили с помощью  $\beta$ -Cu44Zn – электрода в хлоридных средах разного состава. Использовали метод вращающегося дискового электрода с кольцом. На диск – сплав в начале подавали известный электродный потенциал  $E_D$  и 10 мин формировали диффузионную зону. Затем быстро изменяли режим растворения на гальваностатический, одновременно поляризуя медное кольцо при потенциале предельного катодного тока восстановления ионов  $\text{Cu}^+$ . Анодный заряд на диске дозировали так, чтобы растворялось не более одного атомного слоя сплава. После этого возвращались к исходному режиму и вновь формировали диффузионную зону – уже при другом  $E_D$ . Таким способом получали зависимость тока на кольце от потенциала предварительного формирования диффузионной зоны<sup>4</sup>.

Поскольку анодный заряд был израсходован на растворение максимум одного атомного слоя, полагали, что ток, зарегистрированный на кольце, давал сведения о том, в какой мере было достигнуто обесцинкование поверхности  $\beta$ -Cu44Zn при потенциостатической поляризации. Количественно эту меру оценивали отношением парциального тока ионизации цинка  $i_{\text{Zn}}$  к полному анодному току  $i$  на диске – сплаве. Априори можно считать, что при очень сильном обесцинковании поверхности  $i_{\text{Zn}} \rightarrow 0$  и  $i_{\text{Zn}}/i \rightarrow 0$ ; если обесцинкование неглубокое, отношение токов будет больше нуля. Сразу же уточним, что вычисленные дроби дают лишь ориентировочные сведения об обесцинковании, но не об абсолютном содержании цинка на поверхности электрода, поскольку в процессе измерения часть меди поверхностного слоя, не ионизируясь, могла подвергаться фазовому превращению до  $\text{Cu}^0$  и исказить показания кольцевого электрода.

Результаты этих экспериментов представлены на рис. 5. Почему зависимость  $i_{\text{Zn}}/i - E_D$  немонотонная –



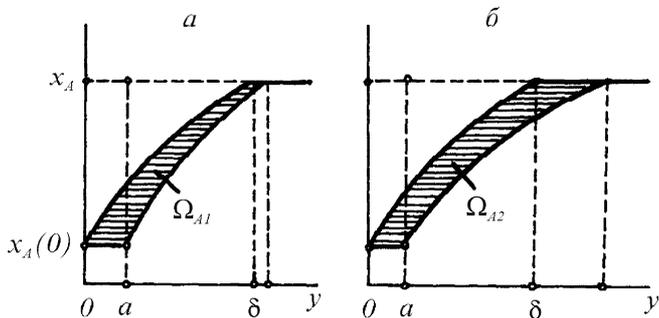
**Рис.5.** Зависимость  $i_{\text{Zn}}/i$  от потенциала предварительного формирования диффузионной зоны на  $\beta$ -Cu44Zn в 0,99 М NaCl + 0,01 М HCl (1), в том же растворе с добавкой 0,05 М  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  (2) и в 2,99 М NaCl + 0,01 М HCl (3). Диск с кольцом, 15 об/с.

ответить пока невозможно. Зависимость кривых 1-3 состоит в том, что они, во-первых, показывают далеко не нулевые ординаты, а во-вторых, и это самое главное, что в растворе с добавкой метилэтилкетона (кривая 2) и в концентрированном хлоридном растворе (кривая 3) величины  $i_{\text{Zn}}/i$  заметно выше, чем в обычном (кривая 1). Есть основания полагать, что обесцинкование поверхности  $\beta$ -Cu44Zn в присутствии органической добавки и при высоком содержании ионов  $\text{Cl}^-$  снижается; в итоге концентрационный скачок  $x_A - x_A(0)$  в твердом теле оказывается не столь высоким. Согласно уравнениям (12) – (14) этим вызывается ослабление влияния реакции на реакцию  $J^*$ , т.е. уменьшение  $|\Delta E_{\text{Cu}}^*|$  и  $a_{\text{Cu}}^*$ , что и имеет место в действительности [35, 36]. Того же результата можно добиться, если ввести в рабочий раствор небольшое количество одноименных ионов благородного компонента [36]. Так, добавка 0,05 М  $\text{ZnCl}_2$  вызывает приблизительно такой же рост  $i_{\text{Zn}}/i$ , как и 0,05 М  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  (иллюстрацию не приводим).

Теоретическое обоснование связи величин  $x_A(0)$  и  $J^*$ , а также комплекс опытных данных [36] в совокупности позволяют говорить о принципиальной возможности управления эффективностью влияния одного парциального электродного процесса на другой.

6. В плане обсуждения корректности наших представлений весьма показательным предсказанное нестационарное экспериментальное подтверждение. Представим анодное растворение В, А – фазы при нарастании или снижении тока, когда толщина диффузионной зоны  $\delta$  соответственно уменьшается или

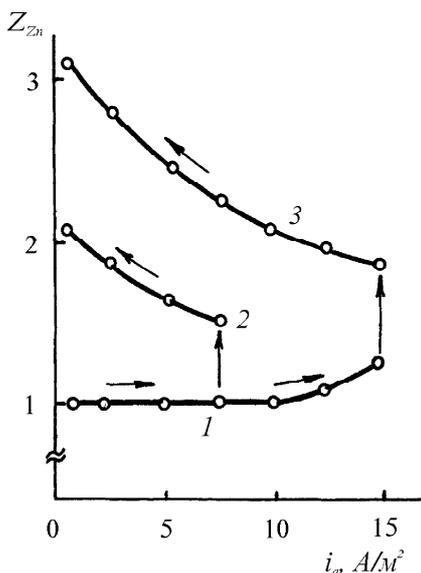
<sup>4</sup> Во всем интервале  $E_D$  ионизация благородного компонента сплава не протекала, т.е. для меди все эти потенциалы являлись защитными.



**Рис.6.** Иллюстрация к трактовке явлений, возникающих при нарастании (а) и снижении анодного тока (б).

увеличивается. В первом случае (рис.6,а) плоскость поверхности фазы догоняет плоскость  $y=\delta$ . Для второго случая (рис.6,б), напротив, поверхность фазы отстает. Как видно из рисунка, область интегрирования  $\Omega_{A1}$  меньше области  $\Omega_{A2}$ , что соответствует неравенствам  $|\Delta E_{B1}^*| < |\Delta E_{B2}^*|$  и  $a_{B1}^* < a_{B2}^*$ .

Изменение термодинамической активности благородного компонента из-за перемены знака развертки анодного тока наблюдалось на  $\beta - Cu44Zn$  в хлоридном растворе. Использовали гальванодинамический метод в сочетании с вращающимся дисковым электродом с кольцом, измеряя в ходе растворения коэффициент селективности  $Z_{Zn}$  [37]. Как известно, в условиях гальваностатической поляризации (хлоридная среда) сплав на  $\beta - Cu44Zn$  окисляется селективно: период равномерного растворения отсутствует [38]. Но при нарастании тока  $Z_{Zn}$  продолжительное время, более 2-х мин, остается на уровне  $1,00 \pm 0,03$  (рис.7, кривая 1) и только при  $i > 10 \text{ A/m}^2$  он начинает медленно повы-



**Рис. 7.** Зависимость коэффициента селективности от плотности анодного тока в условиях гальванодинамического растворения  $\beta - Cu44Zn$  в  $0,99 \text{ NaCl} + 0,01 \text{ M HCl}$  при  $di_a/dt = 0,07 \text{ A/(m}^2\text{c)}$ (1) и при  $di_a/dt = -0,07 \text{ A/(m}^2\text{c)}$ (2,3). Диск с кольцом, 15 об/с.

шаться. Следовательно, можно добиться равномерного растворения фазы, ведя процесс при  $di_a/dt > 0$ . Внезапная перемена знака развертки (только развертки, а не знака или величины самого тока!) скачком увеличивает  $Z_{Zn}$ , и растворение становится селективным (рис.7, кривые 2,3). Ясно, что такое вмешательство в анодный процесс заключается в переходе от ситуации, изображенной на рис. 6,а, к ситуации, показанной на рис. 6,б, а вместе с переходом – к скачкообразному росту  $a_{Cu}^*$ . Скачок последней величины вызывает увеличение коэффициента  $Z_{Zn}$ .

7. Крутизна зависимости  $a_B^*$  от  $x_A(0)$  проливает свет на природу “критических” потенциалов интерметаллических фаз [39]. Если увеличение электродного потенциала в докритической области ( $E < E_{CR}$ ) снижает концентрацию атомов А на поверхности, то в соответствии с уравнением (14) это снижение, должно сопровождаться ростом термодинамической активности благородного компонента (см. также иллюстрацию – рис.4,б). В конце концов роста  $a_B^*$  может достигнуть величины, необходимой для старта быстрой перегруппировки атомов В в новую фазу  $B^0$  [40, 41], вследствие чего неизбежно лавинообразное нарастание анодного тока, развитие поверхности электрода и т.п.

Таким образом, мы приходим к следующему определению понятия “критического” потенциала: это потенциал, при котором градиентная энергия интерметаллической фазы приобретает такой уровень, что соответствующая ему термодинамическая активность благородного компонента становится достаточной для его быстрого фазового превращения в поверхностном слое. Из определения, в частности, следует, что  $E_{CR}$  не совпадает с потенциалом ионизации компонента В из В, А – фазы, что и регистрируется экспериментально.

Согласно нашим представлениям фаза обладает “критическим” потенциалом, когда она имеет достаточно высокое содержание неблагородного компонента, и градиенты концентраций способны повысить  $a_B^*$  до “критического” значения. Если этого компонента в фазе мало, “критическая” термодинамическая активность не достигается даже при  $x_A(0) = 0$ . Тогда непрерывающийся анодный процесс возможен только как процесс равномерного растворения, но соответствующий ему анодный потенциал уже ничего общего не имеет с  $E_{CR}$ . Из экспериментальных данных хорошо известно, что в интерметаллической системе В – А существует определенная пороговая концентрация  $x_A$ , зависящая от состава раствора, температуры и других факторов, за пределами которой можно наблюдать явления, свойственные области потенциалов  $E > E_{CR}$ .

8. Необходимость снижения  $x_A(0)$  до некоторого порогового уровня автоматически предполагает определенную степень обеднения поверхности и при-

поверхностных областей сплава, что достижимо после прохождения через электрод необходимой величины анодного заряда. Этим положением обосновываются экспериментально наблюдаемые “критические” заряды, смысл которых, как известно, состоит в том, что анодное растворение интерметаллической фазы, сопровождаемое развитием ее поверхности, наступает только после протекания определенного количества электричества [42].

9. Величина  $E_{CR}$  зависит от тех факторов, которые непосредственно сказываются на  $x_A(0)$ . Этот вывод находится в хорошем соответствии с нашими экспериментальными данными, согласно которым  $\beta - Cu_{44}Zn$  – фаза в хлоридном растворе с ионами  $Cu^+$  имеет точно такой же  $E_{CR}$ , что и в растворе без ионов меди. Критический потенциал  $\beta - Ag_{48}Zn$  – фазы в нитратной среде, когда в нее введены ионы  $Ag^+$ , сдвигается в отрицательную область на величину, едва выходящую за пределы точности измерения. Концентрация ионов  $V^{Z+}$ , определяя квазиравновесный потенциал  $V^{Z+}/V^*$  – электрода, опосредованно сказывается на  $x_A(0)$ ; тот же результат может быть достигнут поляризацией от внешнего источника напряжения. Ясно, что ожидать заметного влияния ионов  $V^{Z+}$  на  $E_{CR}$  здесь нет оснований.

Совсем иначе выглядит роль ионов неблагородного компонента. Для  $A^{Z+}/A^*$  – электрода они потенциалопределяющие и способны сказываться на  $x_A(0)$ , а значит, на  $E_{CR}$ . В наших исследованиях обнаружено резкое влияние добавок  $Zn^{2+}$  на “критические” потенциалы  $\beta - Cu_{44}Zn$  и  $\beta - Ag_{48}Zn$ . Подробное обсуждение этого вопроса выходит за рамки настоящей публикации.

10. С помощью уравнения (18) можно оценить величину легирующего эффекта, состоящего в повышении анодного потенциала металла или интерметаллической фазы. Из-за малости  $x_L$  до обогащения поверхности элементом L уравнение предсказывает нулевой сдвиг анодного потенциала ( $\Delta E_L^* = 0$ ), т.е. элемент L пока еще себя не проявляет. Экспериментально показано, что ни равновесные потенциалы, ни поляризационные кривые  $Cu_0,1As$  – электрода изначально не отличаются от таковых для электрода из чистой меди [23]. Растворив некоторое количество основного металла и обогатив поверхность металла мышьяком, можно наблюдать положительное смещение анодной поляризационной кривой.

Оценим  $\Delta E_{As}^*$  для  $Cu^+/Cu_0,1As$  – электрода ( $x_{As} = 10^{-3}$ ). Предельная растворимость мышьяка в меди составляет около 7 мол.% [43]. Примем, что максимальное обогащение поверхности  $Cu_0,1As$  вследствие анодного растворения фазы равно этой величине, т.е.  $x_{As}(0) = 0,07$ . Вычисления по (18) приводят к  $\Delta E_{As}^* = 6,4$  мВ. Это число хорошо коррелирует с экспериментальными значениями, составляющими величину в пределах 10 мВ [44,45].

Образовавшееся таким способом смещение сохраняется далее на всем протяжении анодной поляризационной кривой, не изменяя контролирующей стадии процесса [44,45]. В этом нет ничего удивительного, ведь сущность  $\Delta E_L^*$  – термодинамическая. Градиентная энергия, вливаясь в суммарное  $\Delta G_B$  потенциалопределяющего электродного процесса, не может непосредственно сказаться на кинетических параметрах реакции. Но будучи универсальной по характеру своего проявления, она полностью сохраняет значимость и при переходе от легируемых металлов к легируемым сплавам. Действительно, мышьяковистые медно-цинковые  $\alpha$  – фазы обладают таким же характерным положительным смещением анодного потенциала, что и мышьяковистая медь, причем величина смещения и там, и там примерно одинаковая. В той же мере это характерно и для других легирующих элементов, способных концентрироваться на поверхности медно-цинковых  $\alpha$ - и  $\beta$  – фаз [22, 23].

11. В полном согласии с теоретическими представлениями находится факт идеальной поляризуемости легируемых B, L – фаз (или B, A, L – фаз) вблизи равновесного потенциала  $V^{Z+}/V^0$  – электрода (или квазиравновесного потенциала  $V^{Z+}/V^*$  – электрода, образованного нелегируемой B, A – фазой) [22, 23]. Градиентная энергия, созданная концентрационным скачком элемента L, термодинамически запрещает анодное растворение легируемой фазы при потенциалах, едва превосходящих потенциалы названных электродов. Отсюда неизбежно возникновение участка поляризационной кривой, где  $dE/di_a \rightarrow \infty$ .

12. Представления о роли градиентной энергии дает объяснение еще одному экспериментальному факту из сферы эффектов легирования. Известно, что элемент L вызывает легирующее действие, если он введен в металлическую фазу; в растворе электролита его ионы  $L^{Z+}$  к такому результату не ведут. Действительно, величины  $\Delta G_L^*$  и  $\Delta E_L^*$  создает имеющийся в твердом теле градиент концентрации компонента L, но в системе  $L^{Z+}/B - A$  этот атрибут отсутствует, и ожидать “легирующее” действие ионов нет никаких оснований.

13. Сильно неблагородные металлы, такие как Al или Mn, введенные в медь и медно-цинковые фазы, легирующего действия не проявляют [23]. Это связано с тем, что концентрационная функция  $x_L = x_L(y)$ , подобная той, что характерна для мышьяка, золота, серебра или олова (с обогащением поверхности), здесь по понятным причинам исключена. Возможна лишь зависимость типа  $x_A = x_A(y)$ , показанная на рис.1 для неблагородного компонента B, A – фазы. Поэтому и  $\Delta E_L^* < 0$ , а из-за обычно малого содержания L в легируемой фазе эффект дополнительного отрицательного смещения потенциала с основной величиной и  $\Delta E_B^*$  почти не ощутим.

14. В классических электрохимических системах, где концентрационные перепады создаются не в твердых телах, а в растворах электролитов, учет градиентной энергии в том виде, в каком он представлен выше, не нужен. Концентрации жидких растворов обычно очень низкие по сравнению с содержанием компонентов в интерметаллических фазах (концентрация цинка в  $\alpha$  – Cu30Zn около 40 М). Из-за этого обсуждаемые эффекты оказываются исчезающе малыми. Например, для реакции анодного окисления меди  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$ ,

когда концентрация  $\text{Cu}^+$  в объеме раствора нулевая, а приэлектродная равна  $10^{-3}$  М, вычисления показывают, что  $\Delta E_{\text{Cu}^+} = -1,5$  мкВ. Если приэлектродная концентрация станет на два порядка выше (0,1 М), то  $\Delta E_{\text{Cu}^+} = -0,06$  мВ.

В истинно равновесных электродных системах никаких градиентных  $\Delta E$  вообще нет: необходимый для вывода уравнений Нернста пробег реакции  $d\xi \neq 0$  не создает градиентов, а потому здесь всегда  $\Omega = 0$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление теоретических выводов с результатами экспериментальных исследований показывает, что рассмотрение электродных процессов, у которых материальной основой взаимной связи служит диффузионная зона твердого тела, ведет к правильному объяснению многих сторон анодного поведения интерметаллических фаз.

Включение градиентной энергии диффузионной зоны в энергию потенциалоопределяющего электродного процесса позволило выяснить причину исчезающей разности потенциалов равновесного  $\text{V}^{z+}/\text{V}^0$  – и квазиравновесного  $\text{V}^{z+}/\text{V}^*$  – электрода, а также причину несовпадения анодной поляризационной кривой чистого металла  $\text{V}^0$  и парциальной кривой по благородному компоненту интерметаллической фазы. Предложенные термодинамические уравнения дали возможность рассчитать эту разность потенциалов и назвали условия постоянства наклона поляризационной кривой сплава. С привлечением ряда специфических опытных данных удалось показать, что снижение эффективности влияния одного парциального анодного процесса на другой (добавки органических ПАВ, концентрированные растворы  $\text{Cl}^-$  и др.) имеет под собой единую основу: уменьшение роли градиентных эффектов за счет снижения степени обесцинкования поверхности  $\beta$  – Cu44Zn – электрода. Градиентная энергия, бесспорно, есть причина, хотя и не единственная, легирующего эффекта; во всяком случае, ее учет приводит к правильным выводам.

Выраженная зависимость  $a_{\text{B}}^*$  от  $x_{\text{A}}(0)$  определяет известную пороговую величину – “критический” потенциал сплава. Предложенная теория указывает

на сложную картину подчиненности  $E_{\text{CR}}$  термодинамическим и кинетическим параметрам электрода. Оправдались и ее предсказания, каким образом и почему динамические условия анодного растворения вызывают изменение  $a_{\text{B}}^*$ .

Подчеркнем, что все названные явления получили объяснение на основе единого принципа. В итоге, нам представляется, роль диффузионной зоны в анодных процессах должна выглядеть еще более основательно, чем это было до сих пор.

Недостаток предложенного метода виден в игнорировании сил поверхностного натяжения электрода и приповерхностных механических напряжений, неизбежно возникающих как результат образования химически измененного слоя. При учете первого факта энергетические интегралы (6) и (7), а вслед за ними и основные уравнения метода приобрели бы поправки, обусловленные различной лиофильностью компонентов. Учет второго фактора позволил бы включить в уравнение еще один вид энергии диффузионной зоны и, таким образом, связать электрохимические свойства фаз с их кристаллохимической природой, перейти от идеальных кристаллических структур к реальным.

В то же время главные положения метода и комплекс экспериментальных данных со всей остротой ставят проблему количественного состава поверхностного монослоя фазы со сформированной диффузионной зоной. Уже сейчас ясно, что его образование протекает нетривиально – в корне не так, как это представляет модель нестационарной объемной диффузии [17-19]. Ненулевые значения  $i_{\text{Zn}}/i$  при всех  $E_{\text{D}}$ , их чувствительность к составу раствора, наконец, существенный вклад самого числа  $x_{\text{A}}(0)$  в эффективность влияния реакции заставляет совершенно иначе оценивать критерий !!!, при выполнении которого поверхность интерметаллической фазы якобы должна полностью потерять неблагородный компонент [46].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк. 1984. 453 с.
2. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение: сопряженные реакции окисления перекисью водорода. М.: Наука. 1989. 215 с.
3. Frumkin A.N. // Z. phys. Chem. 1932. В.160А. № 1-2. S.116-118.
4. Колотыркин Я.М., Фрумкин А.Н. // Журн. физ. химии. 1941. Т.15. №2. С.346-358.
5. Колотыркин Я.М., Фрумкин А.Н. // Докл. АН СССР. 1941. Т.33. №7-8. С.446-450; 1941. Т.33. №7-8. С.451-454.
6. Wagner C., Traud W. // Z. Elektrochem. 1938. В.44. №7. S.391-402.
7. Шульгин А.И. // Журн. физ. химии. 1944. Т.18. №1-2. С.61-68; Т.18. №1-2. С.69-75.

8. Бунэ Н.Я., Колотыркин Я.М. //Журн. физ. химии. 1961. Т.35. №7. С.1543-1550.
9. Михайловский Ю.Н., Попова В.М. //Докл. АН СССР. 1980. Т.125. №5. С.1165-1169.
10. Спицын В.И., Михайловский Ю.Н. //Докл. АН СССР. 1982. Т.226. №5. С.1184-1187.
11. Зарцин И.Д., Маршаков А.И. //Защита металлов. 1996. Т.32. №4. С.422-427.
12. Маршаков А.И., Соколова Т.И., Михайловский Ю.Н. //Защита металлов. 1997. Т.33. №1. С.35-42.
13. Зарцин И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1991. Т.27. №1. С.3-12; 1991. Т.27. №6. С.883-891.
14. Кондрашин В.Ю. //Защита металлов. 1992. Т.27. №1. С.48-52.
15. Зарцин И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. //Электрохимия. 1994. Т.30. №4. С.544-565.
16. Зарцин И.Д., Протасова И.В., Шугуров А.Е., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1996. Т.32. №5. С.468-472.
17. Pickering H.W., Wagner C. //J. Electrochem. Soc. 1967. V.114. №7. P.698-706.
18. Pickering H.W. //J. Electrochem. Soc. 1968. V.115. №2. P.143-147.
19. Скуратник Я.Б. //Электрохимия. 1977. Т.13. №8. С.1122-1128.
20. Onsager L. //Phys.Rev. 1931. V.37. P.405-426; 1931. V.38. P.2265-2279.
21. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. //Защита металлов. 1979. Т.15. №3. С.337-340.
22. Кондрашин В.Ю., Зарцин И.Д., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1989. Т.25. №5. С.745-750.
23. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1990. Т.26. №3. С.355-360.
24. Колотыркин Я.М., Плаксеев А.В., Княжева В.М., Кожевников В.Б., Раскин Г.С. //Докл. АН СССР. 1978. Т.243. №6. С.1483-1486.
25. Плаксеев А.В., Княжева В.М., Колотыркин Я.М., Кожевников В.Б. //Защита металлов. 1981. Т.17. №6. С.661-669.
26. Колотыркин Я.М. //Защита металлов. 1983. Т.19. №5. С.675-685.
27. Плаксеев А.В., Каспарова О.В., Колотыркин Я.М. //Защита металлов. 1984. Т.20. №1. С.62-67.
28. Lucey V.F. //Brit. Corros. J. 1965. Vol.1. №2. P.53-59.
29. Быков Г.А., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев В.В. //Электрохимия. 1985. Т.21. №7. С.991-994.
30. Зарцин И.Д., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1989. Т.25. №1. С.8-12.
31. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1990. Т.26. №3. С.355-360.
32. Тутукина Н.М., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1988. Т.24. №6. С.920-924.
33. Пчельников А.П., Ситников А.Д., Полунин А.В., Скуратник Я.Б., Маршаков И.К., Лосев В.В. //Электрохимия. 1980. Т.16. №4. С.477-482.
34. Лосев В.В., Пчельников А.П. //Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1979. Т.15. С.62-121.
35. Кондрашин В.Ю., Овчинникова Е.А., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1997. Т.33. №3. С.259-263.
36. Овчинникова Е.А. Эффективность сопряжения парциальных реакций при анодном растворении  $\alpha$  и  $\beta$ -латуней: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2000. 184 с.
37. Маршаков И.К., Богданов В.П., Алейкина С.М. //Журн. физ. химии. 1964. Т.38. №7. С.1764-1769.
38. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В. //Защита металлов. 1978. Т.14. №4. С.410-415.
39. Gerischer H., Rickert H. //Z. Metallkunde. 1955. Bd.46. №9. S.681-689.
40. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. //Электрохимия. 1997. Т.33. №9. С.1017-1022.
41. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. //Защита металлов. 2000. Т.36. №5. С.482-488.
42. Введенский А.В., Бобринская Е.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н. //Защита металлов. 1993. Т.29. №4. С.560-567.
43. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник /Под ред. Н.Х. Абрикосова. М.: Наука. 1979. 248 с.
44. Маршаков И.К., Тутукина Н.М., Полищук С.Д. //Защита металлов. 1985. Т.21. №2. С.181-188.
45. Полищук С.Д. Коррозионное и электрохимическое поведение латуней, легированных мышьяком: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 1982. 173 с.
46. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж, унта. 1988. 208 с.