

ПАРАМЕТРЫ ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЫ Ag,Zn-СПЛАВОВ

© 2003 г. А.В. Введенский, Е.В. Бобринская, О.В. Шпилевая

Воронежский государственный университет

Установлены значения коэффициентов твердофазной взаимодиффузии, концентрации сверхравновесных вакансий, их среднего времени жизни до ассимиляции вакансионными стоками, а также толщины диффузионной зоны в Ag, Zn-сплавах (5-30 ат. % Zn), возникающей в ходе селективного растворения цинка в кислом нитратном растворе. Проанализирована зависимость указанных параметров от электродного потенциала и объемного состава сплавов, поверхность которых после удаления цинка представляет практически чистое структурно-разупорядоченное серебро Ag*. Установлено, что релаксация вакансионной подсистемы в Ag,Zn-сплавах данного состава весьма заторможена. Это позволяет проводить относительно краткосрочные электрокаталитические и адсорбционные исследования на Ag,Zn(α)-сплавах, подвергнутых предварительной анодной модификации до Ag*, в условиях относительного постоянства достигнутого уровня структурно-вакансионной дефектности.

ВВЕДЕНИЕ

Микроструктурное состояние твердой металлической поверхности во многом определяет ее электрохимические, адсорбционные и электрокаталитические свойства. Прежде всего оно обусловлено характером механической или химической предобработки, а для сплавов, кроме того, преимущественным (селективным) растворением одного из компонентов, как правило, электроотрицательного [1]. Результатом селективного растворения (СР) является химически измененный и структурно-разупорядоченный поверхностный слой. Если сплав представляет собой твердый раствор замещения или интерметаллид с широкой областью гомогенности, то доминирующими точечными дефектами в нем будут вакансии кристаллической решетки. Их концентрация в поверхностном слое $N(0)$ может быть много больше равновесной, что отражается в увеличении термодинамической активности атомов электроположительного компонента на поверхности [1;2], а также в процессах твердофазного массопереноса. В [3] разработана теория нестационарного атомного транспорта в поверхностном слое бинарного сплава, имеющего вакансионные стоки конечной мощности. Получены выражения для потенциостатических кривых спада тока, сопоставление которых с экспериментом позволяет определить такие характеристики диффузионной зоны в сплаве, как ее толщину δ , коэффициент взаимодиффузии $\bar{D}(0)$, значение $N(0)$ и некоторые параметры

процессов ассимиляции вакансий стоками. Однако экспериментальные исследования проводились, в основном, на сплавах систем Ag-Au, Ag-Pd, Cu-Au и Cu-Pd с достаточно высоким содержанием меди или серебра. Поверхностная концентрация этих металлов не снижалась до нуля в ходе СР, что существенно осложняет расчеты диффузионных характеристик.

Задача настоящей работы – установление параметров диффузионной зоны для серии сплавов системы Ag-Zn (α -фаза) с объемной концентрацией цинка не превышающей 30 ат. %.

Сплавы представляют собой твердые растворы замещения с г.ц.к. кристаллической решеткой, характерной для Ag, причем общие закономерности анодного поведения серебра и Ag,Zn-сплавов достаточно изучены [4-6]. Из-за большой разницы в электроотрицательностях компонентов можно предполагать, что после селективного удаления цинка в начальный период растворения, поверхность сплава представляет практически чистое серебро Ag*, кристаллическая решетка которого сильно разупорядочена из-за наличия большого числа вакантных узлов. Концентрация иных микро- и макроструктурных дефектов вряд ли ощутимо меняется при переходе от Ag к Ag*, принимая во внимание один и тот же характер механической обработки поверхности электродов. Немаловажно и то, что в условиях СР поверхность Ag,Zn(α)-сплавов остается морфологически стабильной, что позволяет избежать осложнений, связанных с необходимостью учета изменения во времени фактора шероховатости поверхности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические электроды из Ag и Ag,Zn-сплавов, содержащих от 5 до 30 ат. % цинка, готовили прямым сплавлением Ag (99,99 ат.%) и Zn (99,99 ат.%) в вакуумированных кварцевых ампулах при 1113 К. Гомогенизирующий отжиг вели в течение 4 часов при температуре, близкой к линии солидуса соответствующей системы с быстрой последующей закалкой в воду. Механически вырезанные образцы армировали на эпоксидной смоле в тефлоновую оправку.

Подготовка поверхности электрода зависела от характера электрохимических измерений и обычно включала: полировку на шлифбумагах с уменьшающейся зернистостью абразива; промывание бидистиллированной водой или изопропиловым спиртом; полировка водной или спиртовой суспензией оксида магния до зеркального блеска.

Раствор 0,1 М KNO₃ + 0,001 М HNO₃ готовили из х.ч. реактивов на бидистилляте и дезаэрировали непосредственно в ячейке (до погружения электрода) в течение 1-1,5 часов; продувка аргоном не прекращалась в ходе опыта.

Для получения потенциодинамических I_tE(t)- и потенциостатических I_tt-кривых применяли потенциостат П-5848 и электронный потенциометр КСП-4, силу тока дополнительно контролировали цифровым вольтамперметром В7-21. Хроновольтамперограммы снимали от стационарного значения бестокового потенциала со скоростью dE/dt = 0,4 мВ/с. Хроноамперограммы фиксировали до выхода тока на стационарное значение, после чего повторно получали I_tt-кривую при том же потенциале, отражающую вклад возможных побочных электродных процессов. Парциальный ток окисления цинка I_{Zn} определяли, следуя [6], по разности значений токов на I_tt-кривых первого и второго циклов получения. В расчетах плотности тока i_{Zn} его силу нормировали на видимую поверхность электрода, не учитывая фактор шероховатости.

Использована термостатированная при 298 К электрохимическая ячейка с неразделенными пространствами рабочего и вспомогательного (Pt) электродов. Хлорсеребряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде и соединялся с раствором капилляром Луггина. Все потенциалы приведены относительно ст.в.э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамические измерения. Их цель – ориентировочно установить области потенциалов селективного растворения цинка, одновременного растворения Zn и Ag из сплава, а также восстановления H₃O⁺ и следов кислорода. Как оказалось, кинетические закономерности квазистационарного

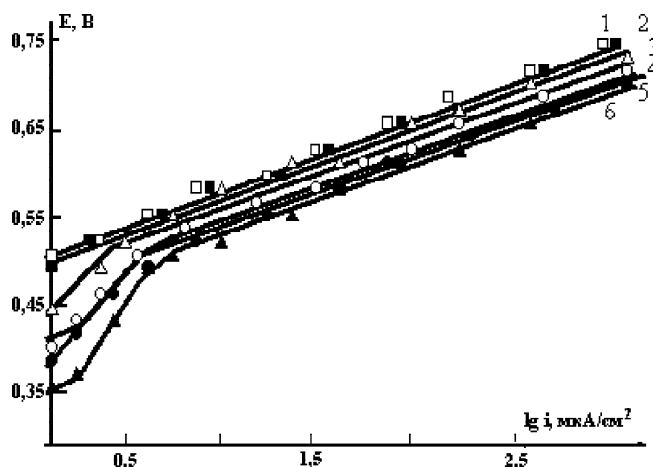


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые для серебра (пунктир) и парциальные анодные кривые по серебру в сплавах: Ag5Zn (1); Ag10Zn (2); Ag15Zn (3); Ag20Zn (4); Ag25Zn (5) и Ag30Zn (6), полученные в 0,1 М KNO₃ + 0,001 М HNO₃

анодного растворения серебра и Ag, Zn – сплавов практически не различаются. На вольтамперограммах, представленных в координатах E – lgi (рис. 1), начиная с E = 0,550 В четко выявляются линейные участки с наклоном dE/dlgi = 0,058±0,003 В. В этой области потенциалов растворение Ag, Zn (α) – сплавов, как и α - латуней [1, 7], контролируется ионизацией электроположительного компонента, в данном случае, серебра в виде Ag⁺, а ток обмена стадии разряда-ионизации в системе Ag⁺/Ag очень высок [8]. Поскольку положение линейного участка заметно меняется при перемешивании раствора, то резонно заключить, следуя [9], что растворение как чистого серебра, так Ag*, лимитируется диффузионным отводом катионов Ag⁺ от электрода в раствор. По мере роста N_{Zn} линейные участки на вольтамперограммах, снятых в статических условиях, все более смещаются в область отрицательных значений потенциалов. Последнее, согласно [1, 2, 7], обусловлено различием термодинамической активности серебра в собственной фазе и на поверхности растворяющегося сплава:

$$a_{Ag^*} = a_{Ag} \exp (\Delta E / 0,058). \quad (1)$$

Таблица 1

Термодинамическая активность серебра на поверхности Ag, Zn-сплавов при потенциалах, отвечающих одновременной ионизации серебра и цинка в режиме жидкофазно-диффузионной кинетики

N _{Zn} , ат. %	5	10	15	20	25	30
a _{Ag*}	1,15 ± 0,15	1,33 ± 0,05	1,49 ± 0,03	1,80 ± 0,10	2,18 ± 0,08	2,68 ± 0,13

Результаты атомно-абсорбционного анализа раствора на Zn (II)

Среда	H ₂ O	Рабочий раствор	Рабочий раствор после предэлектролиза Ag ₃₀ Zn при E _к , В		
			-0,70	-0,97	-1,15
$c_{Zn^{2+}}^V, \frac{мкг}{дм^3}$	~0,3	7,6 ± 2,6	8,2 ± 2,6	8,1 ± 4,1	8,1 ± 1,2

Здесь ΔE – сдвиг потенциала между парциальной анодной кривой растворения Ag из сплава и аналогичной кривой чистого серебра, полученный при $i = \text{const}$ ¹. Увеличение концентрации цинка приводит к заметному росту a_{Ag^*} (табл. 1), что свидетельствует, согласно [1, 2], об увеличении степени структурной разупорядоченности поверхностного слоя. Отметим, что у каждого из изученных сплавов повышенная термодинамическая активность Ag*, отражающая неравновесность вакансионной подсистемы, сохраняется практически неизменной в течение достаточно длительного времени. Так, анодные поляризационные кривые, последовательно снятые на сплаве спустя 1; 3 и 4 часа (без извлечения электрода из раствора и промежуточной зачистки), практически совпадают как между собой, так и с первоначально полученной вольтамперограммой. Следовательно можно полагать, что медленные релаксационные процессы в поверхностном слое сплава, ранее установленные для золото- и палладий содержащих сплавов на основе серебра [10], на Ag,Zn-сплавах также достаточно заторможены.

Селективное растворение цинка из сплавов, происходящее при E < 0,525 В, осложнено восстановлением следов растворенного молекулярного кислорода, проходящем в режиме предельного диффузионного тока. Хотя выделение водорода в ходе разряда H₃O⁺ термодинамически возможно уже с E ≤ -0,18 В, из-за относительно высокого перенапряжения данной реакции, увеличивающегося с ростом N_{Zn}, заметные катодные токи на уровне 1-2 мА/см² начинают фиксироваться лишь с E ≤ -1,00 В. Отметим, что даже при столь отрицательных электродных потенциалах все еще вероятна ионизация цинка из сплава, поскольку равновесный потенциал реакции Zn²⁺ + 2ē = Zn составляет -0,97 В

для $c_{Zn^{2+}}^{2+} = 10^{-9}$ моль/см³. Приняв это значение в качестве $c_{Zn^{2+}}^S$ и положив $c_{Zn^{2+}}^V = 0$, получим, что при

$D_{Zn^{2+}} = 0,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $\delta_p \cdot 10^{-3}$ см плотность тока i_{Zn} в ходе диффузионно-лимитируемого стационарного растворения цинка может составить ~1 мкА/см². В нестационарном режиме диффузии, когда δ_p мало, значение i_{Zn} способно быть заметно выше.

Хроноамперометрия. Непосредственно перед формированием диффузионной зоны Ag,Zn-сплава электрод с помощью скользящего шлифа быстро вводили в деаэрированный рабочий раствор при катодном потенциале E_к, где и выдерживали некоторое время, необходимое для стабилизации катодного тока. Такая процедура обеспечивает стандартизацию состояния электродной поверхности за счет восстановления следов оксидов, образовавшихся в процессе предподготовки электрода к опыту. Корректный выбор потенциала E_к здесь особенно важен. Он должен быть защитным, исключающим возможность ионизации цинка из сплава², и одновременно не слишком отрицательным, чтобы свести к минимуму наводораживание электрода.

Результаты атомно-абсорбционного анализа рабочего раствора до и после катодного предэлектролиза сплава Ag₃₀Zn в течение 5 часов при разных E_к (табл. 2), свидетельствуют об отсутствии сколь-либо заметного накопления ионов Zn²⁺ в объеме раствора. Согласно этим данным, значения токов на анодных i_{Zn}, t-зависимостях, полученных при E_а = const после катодного предэлектролиза, не должны бы зависеть от величины E_к начиная уже с -0,70 В. Однако эксперимент показывает, что при увеличении E_к с -0,70 до -1,10 В значения i_{Zn} возрастают практически вдвое, и лишь начиная с -1,10 В действительно перестают изменяться. Поэтому минимальный катодный потенциал, исключающий ра-

¹ Данное требование адекватно условию постоянства градиента активности da_{Ag^+}/dx у поверхности электрода. В первом приближении $da_{Ag^+}/dx = (a_{Ag^+}^S + a_{Ag^+}^V)/\delta_p$, где δ_p – толщина диффузионного слоя в растворе, а индексы s и v относятся, соответственно, к поверхности и объему. При неизменных значениях $a_{Ag^+}^V$ и d_p автоматически и $a_{Ag^+}^S = \text{const}$, что необходимо для использования (1).

² Именно с этой целью предварительная полировка и обезжиривание поверхности Ag,Zn-сплавов всегда вели с использованием глубоко обезвоженных спиртовых растворов

створение цинка из Ag,Zn-сплавов в слабо кислом нитратном растворе, выбран нами равным $-1,10$ В. В данном случае метод анодной хроноамперометрии оказался более чувствительным к СР цинка из сплавов по сравнению с атомно-абсорбционным анализом. Это, впрочем, и не удивительно, поскольку быстро спадающий во времени i_{Zn} непосредственно определяется величиной N_{Zn}^S , тогда как объемное содержание ионов цинка зависит еще и от соотношения между площадью электрода и объемом раствора, а также продолжительности катодного предэлектролиза.

Начальный участок анодных i_{Zn}, t -зависимостей, длительностью менее 2 секунд, несколько искажен токами перезарядки двойного электрического слоя в ходе переключения потенциала с E_k на E_a . Чтобы исключить этот эффект, анодные хроноамперограммы фиксировали не сразу вслед за катодной предполяризацией, а после выдержки электрода в обесточенном состоянии в течение короткого времени τ . В серии специальных экспериментов установлено, что при $\tau = 5$ с начальные значения i_{Zn} уже начинают снижаться из-за СР, а при $\tau < 2$ с перезарядка емкости двойного слоя не успевает завершиться. Поэтому для дальнейших исследований был выбран следующий режим получения кривых спада тока: выдержка электродов в растворе под защитным потенциалом $E_k = -1,10$ В в течение 4 минут; отключение потенциала на время $\tau = 4$ с; подача анодного потенциала E_a с одновременным началом регистрации тока. Значения E_a выбирали таким образом, чтобы исключить анодное растворение серебра.

Типичный вид полученных хроноамперограмм представлен на рис. 2. Даже после исправления на побочные электродные процессы³ токовые транзисты всех сплавов, перестроенные в координатах $i_{Zn} - t^{-1/2}$, критериальных для нестационарной объемной твердофазной диффузии, существенно нелинейны в широком временном интервале (рис. 3). Характерно, что скорость селективного растворения цинка из Ag,Zn-сплавов увеличивается не только с содержанием цинка, но и с ростом анодного потенциала.

Согласно представлениям, развитым в [3], нелинейность $i_{Zn} - t^{-1/2}$ зависимостей связана с ограниченной мощностью вакансионных стоков. Поскольку формы токового транзистента не критична к приро-

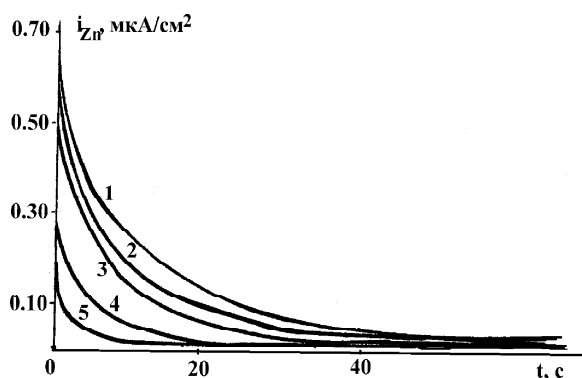


Рис. 2. Анодные хроноамперограммы сплава Ag25Zn при $E_a = 0,525$ (1); $0,475$ (2); $0,425$ (3); $0,375$ (5) и $0,325$ В (6)

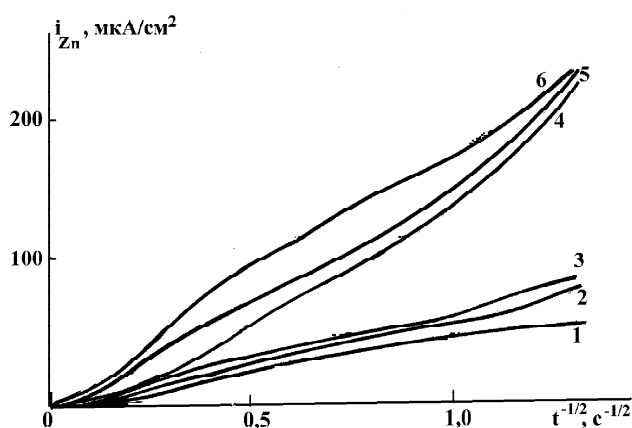


Рис. 3. Анодные хроноамперограммы сплавов: Ag5Zn(1); Ag10Zn(2); Ag15Zn(3); Ag20Zn(4); Ag25Zn(5) и Ag30Zn(6) при $E_a = 0,25$ В

де преобладающего вакансионного стока, численную обработку кривых спада тока с использованием программы PLOTTER вели по формулам:

$$i_{Zn}(t) = \frac{zF\gamma}{V_m} \cdot \frac{[\bar{D}_{Дарк} + (\bar{D}(0) - \bar{D}_{Дарк})] \exp(-t/\tau)}{[\bar{D}_{Дарк} t + (\bar{D}(0) - \bar{D}_{Дарк}) \tau (1 - \exp(-t/\tau))]^{1/2}} \quad (2)$$

$$i_{Zn}(t) = \frac{zF\gamma}{V_m} \cdot \frac{[\bar{D}_{Дарк} + (\bar{D}(0) - \bar{D}_{Дарк})] \left[1 + \frac{\bar{K}_2 t}{D} (\bar{D}(0) - \bar{D}_{Дарк}) \right]}{\left[\bar{D}_{Дарк} t + \frac{D}{\bar{K}_2} \ln \left[1 + \frac{\bar{K}_2 t}{D} (\bar{D}(0) - \bar{D}_{Дарк}) \right] \right]^{1/2}} \quad (3)$$

при выводе которых соответственно принимали во внимание ассимиляцию моновакансии планарными дефектами структуры и возможность образования бивакансий. Здесь γ - численный параметр, зависящий от состава сплава и учитывающий смещение границы раздела в ходе СР [10], V_m - молярный объем, τ - среднее время жизни вакансий, D - их коэффициент диффузии, \bar{K}_2 - константа скорости процесса образования бивакансий, а $z = 2$.

³ Их вклад, судя по величинам тока на i_{Zn}, t -кривых второго цикла получения, весьма невелик.

Таблица 4

Характеристики вакансионных стоков в Ag,Zn-сплавах

N_{Zn} , ат.%	5	10	15	20	25	30
$\tau \cdot 10^{-4}$, с	1,0	1,2	3,5	6,0	4,5	3,8
$\bar{K}_2 \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹	2,8	3,8	3,7	2,0	2,2	2,5

Величину $N(0)$, рассчитывали по формуле [3]:

$$N(0) = \tilde{D}(0) / D, \quad (4)$$

находя D из соотношения: $D = \tilde{D}^{Дарк} / N_{равн}$.

$$\tilde{D}^{Дарк} = N_{Zn} \bar{D}_{Zn} + (1 - N_{Zn}) \bar{D}_{Ag},$$

где \bar{D}_{Ag} и \bar{D}_{Zn} -коэффициенты самодиффузии при 298 К, равные $3,2 \cdot 10^{-32}$ и $1,15 \cdot 10^{-18}$ см²/с соответственно.

Значение $N_{равн} = \exp(\Delta G^\circ / RT)$, где

ΔG° – стандартная энергия Гиббса образования вакансий в сплаве, которая рассчитывается из соответствующих характеристик для чистых компонентов в рамках приближения идеального раствора:

$$\Delta G^\circ = (1 - N_{Zn}) \Delta G^\circ(Ag) + N_{Zn} \Delta G^\circ(Zn).$$

Согласно имеющимся термодинамическим данным для процесса образования моновакансий, $\Delta G^\circ(Ag) = 102,4$ кДж/моль, а $\Delta G^\circ(Zn) = 92,0$ кДж/моль.

Значения $\tilde{D}(0)$ и $N(0)$, а также толщина диффузионной зоны δ в сплаве [1;3;10]:

$$\delta = N_{Zn} \tilde{D}^{1/2}(0) / t^{1/2} \gamma, \quad (5)$$

найденные в рамках обеих моделей исчезновения вакансий на стоках, оказались весьма близки (табл.3). При этом параметры τ и \bar{K}_2 , характеризующие мощность соответствующего стока, практически не зависят от анодного потенциала и, сколь угодно систематически, состава сплава (табл. 4). Видно, что величина τ весьма значительна, указывая на заторможенность релаксационных процессов в вакансионной подсистеме сплавов. Соответствен-

но концентрация сверхравновесных вакансий в диффузионной зоне Ag, Zn-сплавов в течение длительного времени в 10^4 - 10^6 раз превышает равновесную, что уже проявлялось в постоянстве a_{Ag^*} при последовательном снятии $E, \lg i$ - зависимостей. Как следует из данных табл.3, но особенно наглядно – из рассмотрения рис. 4 и 5, значения $N(0); \tilde{D}(0)$ и δ заметно увеличиваются с ростом анодного потенциала. Этого, впрочем, и следовало ожидать, поскольку основным источником сверхравновесных вакансий является СР цинка, скорость которого экспоненциально увеличивается с E_a . С ростом N_{Zn} влияние потенциала на характеристики диффузионной зоны проявляется все более резко.

На зависимостях $N(0), \tilde{D}(0)$ и δ от состава Ag, Zn-сплавов (рис. 6 и 7) достаточно четко выявляются три характерные области. Для первой, при $N_{Zn} \leq 15$ ат. %, характерно постепенное увеличение $\lg N(0), \lg \tilde{D}(0)$ и δ с объемной концентрацией цинка. При $N_{Zn} \geq 20$ ат. % его концентрация почти перестает влиять на эти параметры, соответствующие величины достигают максимальных значений. Промежуточная область составов сплава является переходной, для нее характерны наиболее резкие изменения параметров диффузионной зоны.

Таблица 3

Параметры диффузионной зоны в Ag,Zn-сплавах, формирующейся в ходе СР при разных E_a, V . Сток вакансий: планарные дефекты (числ.); образование бивакансий (знам.)

N_{Zn} , ат.%	$\tilde{D}(0)$, см ² /с		$N(0)$		$\delta \cdot 10^{-2}$, нм	
	0,35	0,50	0,35	0,50	0,35	0,50
5	$\frac{1.45 \cdot 10^{-16}}{0.81 \cdot 10^{-16}}$	$\frac{3.10 \cdot 10^{-16}}{4.10 \cdot 10^{-16}}$	$\frac{1.27 \cdot 10^{-14}}{0.60 \cdot 10^{-14}}$	$\frac{2.68 \cdot 10^{-14}}{2.90 \cdot 10^{-14}}$	0,07	0,10
15	$\frac{0.50 \times 10^{-15}}{0.80 \times 10^{-15}}$	$\frac{5.00 \times 10^{-15}}{4.40 \times 10^{-15}}$	$\frac{0.36 \times 10^{-13}}{0.70 \times 10^{-13}}$	$\frac{3.57 \times 10^{-13}}{3.10 \times 10^{-13}}$	1,40	4,60
30	$\frac{0.60 \cdot 10^{-14}}{0.77 \cdot 10^{-14}}$	$\frac{7.90 \cdot 10^{-14}}{6.00 \cdot 10^{-14}}$	$\frac{0.81 \cdot 10^{-12}}{1.08 \cdot 10^{-12}}$	$\frac{10.6 \cdot 10^{-12}}{8.60 \cdot 10^{-12}}$	0,45	1,62

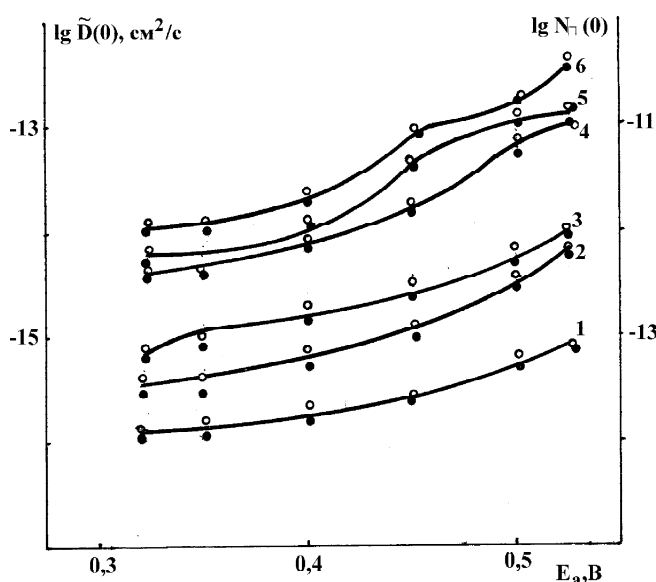


Рис. 4. Влияние потенциала на коэффициент взаимодиффузии и концентрацию сверхравновесных вакансий в сплавах с $N_{Zn} = 5$ (1); 10(2); 15 (3); 20 (4); 25 (5) и 30 ат. % (6). Расчет в рамках модели ассимиляции вакансий дефектами структуры

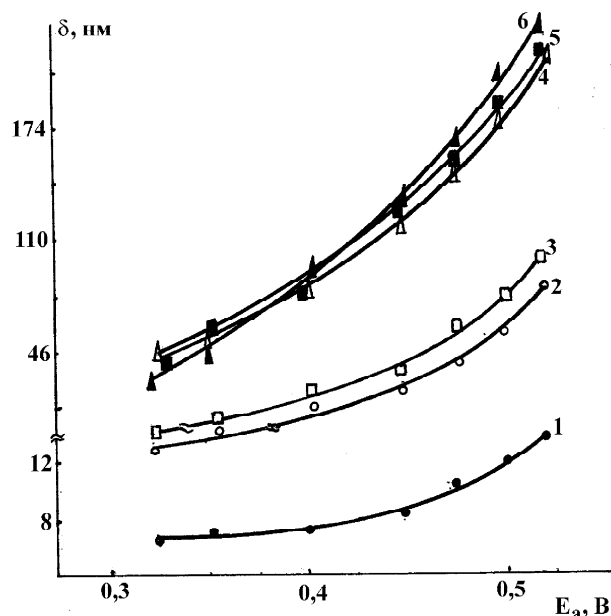


Рис. 5. Влияние потенциала на толщину диффузионной зоны в сплавах Ag5Zn (1); Ag10Zn (2); Ag15Zn (3); Ag20Zn (4); Ag25Zn (5) и Ag30Zn (6) при $t = 1000$ с. Ассимиляция сверхравновесных вакансий на планарных дефектах структуры

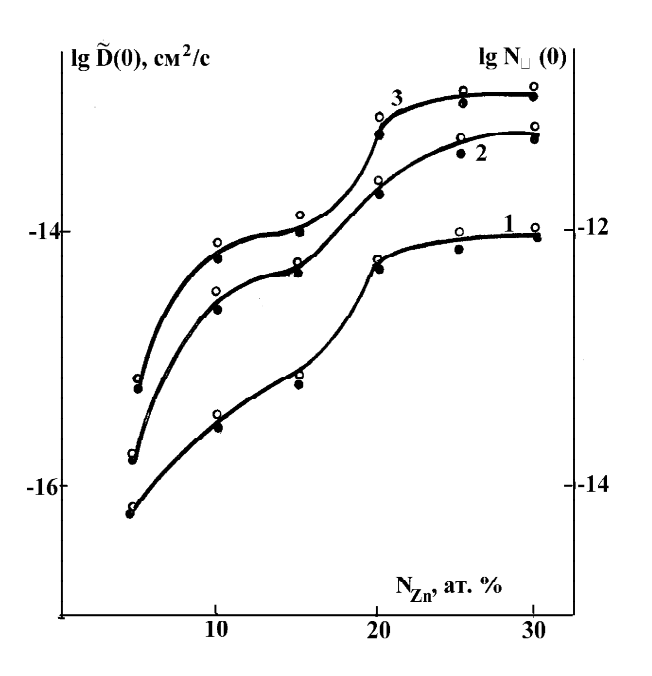


Рис. 6. Влияние состава Ag,Zn-сплавов на коэффициент взаимодиффузии и концентрацию сверхравновесных вакансий при $E_a = 0,350$ (1); 0,450 (2) и 0,525 В (3)

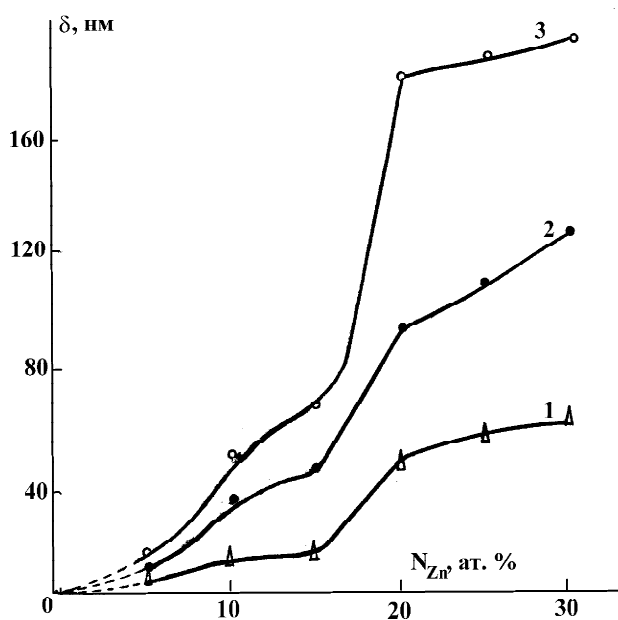


Рис. 7. Изменение толщины диффузионной зоны (при $t = 1000$ с) с составом Ag,Zn-сплава при $E_a = 0,350$ (1); 0,450 (2) и 0,525 В (3)

В [3] получено выражение, связывающее термодинамическую активность атомов электроположительного компонента с пересыщением вакансиями диффузионной зоны. Для Ag, Zn-сплавов оно приобретает вид:

$$a_{Ag} = N_{Ag}^s \left(\frac{N(0)}{N_{равн}} \right)^{(1-\varepsilon)}, \quad (6)$$

где ε - коэффициент эффективности стоков вакансий. Полагая, что за время изменения характера растворения сплава – от селективного к равномерному

му – величина $N(0)$ едва ли ощутимо меняется, а также считая $N_{Ag}^s \approx 1$, по (6) можно оценить значения ε , если использовать данные табл. 1. Значения $N(0)$ при потенциалах, отвечающих области равномерного растворения сплава и определения a_{Ag^*} , находили из рис. 4. Как оказалось, что значения ε слабо зависят от состава сплава (табл. 5).

Таблица 5

**Коэффициент эффективности стоков
сверхравновесных вакансий в сплавах Ag-Zn**

N_{Zn} , ат. %	5	10	15	20	25	30
ε	0,98	0,98	0,96	0,95	0,94	0,93

Близость ε к единице объясняет, почему, несмотря на существенное увеличение концентрации вакансий в ходе СР, величина термодинамической активности даже для сплава Ag₃₀Zn не превышает 2,7.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные вполне согласуются с моделью диффузионной кинетики процесса СР гомогенных сплавов, учитывающей возможность насыщения диффузионной зоны сверхравновесными вакансиями из-за конечной мощности вакансионных стоков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988.- 203 с.
2. Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. //Электрохимия. 1994. Т. 30, № 4. С. 544-565.
3. Введенский А.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н. //Электрохимия. 1994. Т. 30, № 4. С. 459-472.
4. Тутукина Н.М., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1988. Т. 24, № 6. С. 920-924.
5. Hultquist G., Hero H. //Corros. Sci. 1984. V. 24, N 9. P. 719-805.
6. Введенский А.В., Боков Г.А., Стольников О.Ф. //Защита металлов. 1990. Т. 26, № 6. С. 921-927.
7. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1983.- 168 с.
8. Budevski E.B. //Compr. Treat. Electrochem. 1983. V. 7. P. 399-450.
9. Введенский А.В., Стекольников Ю.А., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. //Электрохимия. 1980. Т. 18, № 2. С. 1646-1650.
10. Pickering H.W., Wagner C. //J. Electrochem. Soc. 1967. V.114, N 7. P. 698-706.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, грант 01-03-33190.