

УДК 541.138: 620.193.013

ФИЗИКОХИМИЯ ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ СЕЛЕКТИВНОЙ КОРРОЗИИ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАТУНЕЙ

© 2004 г. В.Ю. Кондрашин

Воронежский государственный университет

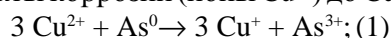
Интерпретация защитного эффекта, наблюдаемого в процессе селективной коррозии некоторых легированных латуней, основана на включении градиентной энергии диффузионной зоны в общую энергию соответствующей потенциалопределяющей анодной реакции. Названы общие причины изменения склонности таких сплавов к селективному анодному растворению и к селективной коррозии по сравнению с нелегированными латунями.

ВВЕДЕНИЕ

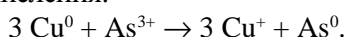
Один из распространенных и эффективных способов защиты двухкомпонентных гомогенных сплавов от селективной коррозии основан на введении в сплав третьего (легирующего) элемента. Удачно подобранной элемент, металл или неметалл, в количестве от сотых долей до 1 – 4% способен кардинально изменить устойчивость сплава к селективному разрушению, не влияя существенно на общие коррозионные потери. Классическим примером может служить мышьяк, малая добавка которого (0,02–0,04 мол.%) в промышленные α -латуни обычно исключает их обесцинкование при эксплуатации даже в весьма агрессивных средах [1-3]. Таким же действием, хотя и не столь ярко выраженным, как у мышьяка, обладает алюминий, олово и ряд других металлов, модифицирующих коррозионные свойства α - и β -латуней [1-4].

При построении физико-химической теории противокоррозионного легирования исходят, в частности, из представления о блокирующем влиянии атомов легирующей добавки L на активные центры поверхности твердого тела. Этим вызывается некоторое торможение анодного растворения, благоприятное для достижения защитного эффекта [5-7].

Защитное действие мышьяка в α -латунях большинство авторов объясняет торможением процессов обратного осаждения меди из-за образования на поверхности мышьяковистых сплавов пленок состава As^0 или As_2O_3 [8,9]. По другой точке зрения [10] этот элемент участвует в гетерогенном окислительно-восстановительном цикле, восстанавливая продукты коррозии (ионы Cu^{2+}) до Cu^+ :



образовавшиеся ионы мышьяка взаимодействуют с атомами меди, окисляя их до низшей степени окисления:



По сравнению с ионами Cu^{2+} ионы Cu^+ имеют более отрицательный потенциал восстановления и на поверхность мышьяковистой латуни не осаждаются. Это равносильно предотвращению обесцинкования. Согласно [11, 12] возникновение защитного действия происходит вследствие снижения (почти в 1,5 раза) термодинамической активности поверхностных атомов меди и резкого торможения процесса восстановления ионов Cu^+ до металлического состояния. По мнению авторов [11, 12] тормозится стадия поверхностной диффузии атомов осажденной меди.

Таким образом, действие легирующего элемента в конечном счете связывают с изменением электрохимических свойств поверхности корродирующего образца. Однако с помощью полученных в [13] термодинамических уравнений основная функция легирующей добавки представляется в несколько ином смысле. Настоящая работа посвящена термодинамическому рассмотрению роли легирующей добавки (типа мышьяка), влияние которой распространяется на селективные процессы анодного растворения и коррозии медно-цинковых фаз.

ДИФфуЗИОННАЯ ЗОНА КАК ОСНОВА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА

Растворение чистого металла B^0 может резко отличаться от растворения металла B даже с очень малой примесью элемента L , если последний входит в однородную B, L - фазу и выступает более благородным компонентом по сравнению с основным. К равновесному потенциалу чистого металла E_{B^{2+}/B^0} непосредственно примыкает область потенциалов, в которой сколь угодно малое положительное смещение потенциала от равновесного вызывает анодное растворение. В этом нетрудно убедиться, если принять во внимание, что произвольный пробег анодной реакции ($d\xi_B > 0$) на чистом металле



не сопровождается изменением интенсивных параметров металлической фазы. Напротив, область анодных потенциалов металла B с благородной примесью L отличается существованием некоторого интервала, в пределах которого растворения B не происходит [14]. Иными словами, истинно равновесный потенциал электрода $B^{z+}/B-L$ и область потенциалов растворения B, L -фазы в общем случае не соприкасаются. Ширина интервала зависит от ряда факторов, о чем пойдет речь ниже; здесь же предварительно заметим, что сам интервал постепенно создается процессом растворения, в результате чего при получении анодных поляризационных кривых могут проявиться неизбежные признаки нестационарности.

Качественно термодинамика защитного эффекта выглядит так. На рис. 1, *a* изображены концентрационные изменения основного компонента B и легирующей добавки L в приповерхностной области B, L -фазы. Кривые указывают на наличие в твердом теле диффузионной зоны и на обогащение поверхности элементом L . В термодинамике легирующего действия этот факт играет принципиально важную роль. Действительно, при осуществлении реакции ионизации B из B, L -фазы



потенциалопределяющий анодный процесс (3) постоянно создает диффузионную зону, все время перераспределяя компоненты в пределах интерметалличес-

кой фазы. Но свободная энергия фазы с диффузионной зоной выше, чем энергия фазы того же состава без концентрационных градиентов. Этот энергетический избыток (градиентная энергия) может быть извлечен только из процесса (3), что должно сопровождаться дополнительным обогащением анодного (квазиравновесного) потенциала электрода.

Вычислим энергетический вклад, создаваемый добавкой L в реакцию (3). Пусть элементарный пробег $\delta \xi_B > 0$ этой реакции сопровождается растворением слоя металла толщиной dy с сохранением размеров диффузионной зоны δ (рис. 1, *б*). В любой точке диффузионной зоны содержание элемента L выше, чем в объеме фазы. Приповерхностному концентрированию добавки отвечает рост энергии Гиббса ($dG_L > 0$). Зависимости же $c_B = c_B(y)$ соответствует противоположное изменение концентрации и снижение энергии процесса ($dG_B < 0$). Общий энергетический эффект положителен:

$$dG_{B-L}^{grad} = dG_B + dG_L > 0. \quad (4)$$

Если в пределах диффузионной зоны химические потенциалы μ_B и μ_L определяются только концентрациями B и L , и не зависят от местоположения рассматриваемой области фазы¹, то величина (4) может быть вычислена как разность энергий образования

¹ Это возможно при отсутствии в диффузионной зоне внутренних механических напряжений [15].

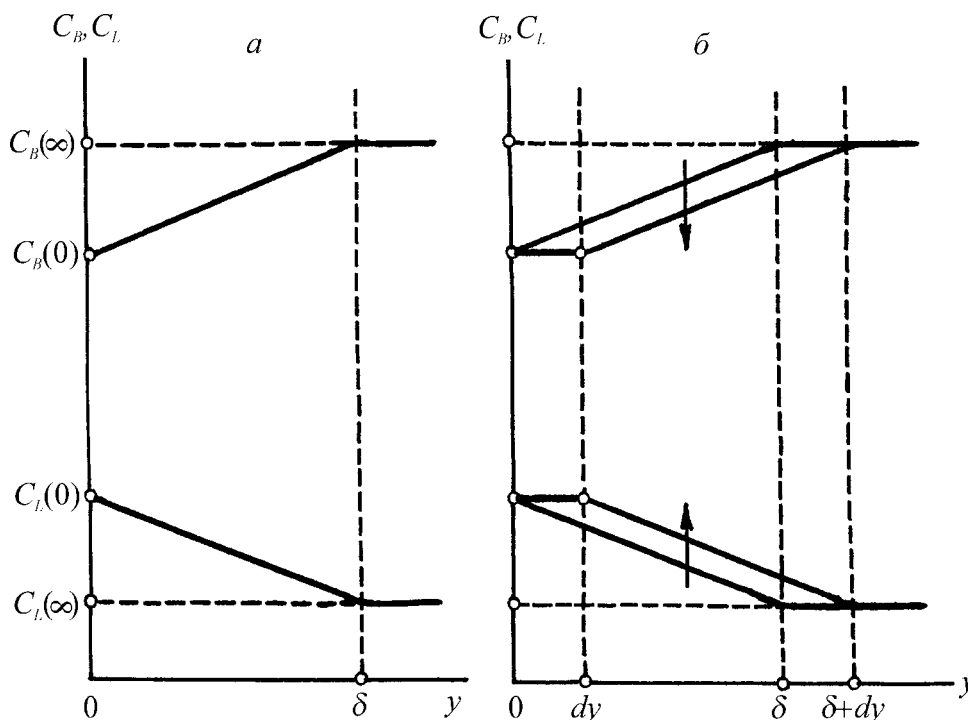


Рис.1. Схема распределения концентраций B и L после селективного растворения B, L -фазы (*a*) и направление концентрационных изменений (показано стрелками) в процессе растворения слоя dy при постоянстве толщины диффузионной зоны (*б*).

B, L -фаз исходного состава ($y = \infty$) и состава, который приобретает поверхность растворяющегося электрода ($y = 0$) [13]:

$$dG_{B-L}^{grad} = [\Delta_f G_{B-L}(\infty) - \Delta_f G_{B-L}(0)] d\xi_B. \quad (5)$$

Согласно общим принципам электрохимической термодинамики для потенциалопределяющей реакции (3)

$$dG_{B-L}^{grad} = z_B F \Delta E_{B-L}^{grad} \cdot d\xi_B.$$

Последнее уравнение определяет часть общего смещения квазиравновесного анодного потенциала B, L -фазы относительно аналогичного потенциала чистого металла B^0 . Оно создано вкладом градиентной энергии (5) в энергию реакции (3):

$$\Delta E_{B-L}^{grad} = \frac{1}{z_B F} [\Delta_f G_{B-L}(\infty) - \Delta_f G_{B-L}(0)]. \quad (6)$$

Вторая часть смещения имеет тривиальный характер. Из-за сплавообразования химический потенциал основного компонента ниже химического потенциала чистого металла:

$$\mu_B < \mu_B^0; \quad (7)$$

с учетом обогащения поверхности элементом L

$$\Delta E_{B-L}^{surf} = \frac{1}{z_B F} [\mu_B^0 - \mu_B(0)]. \quad (8)$$

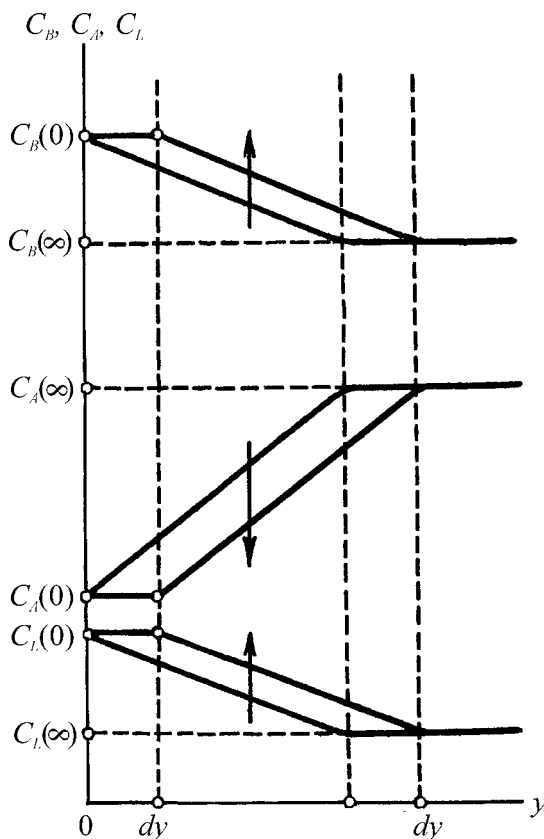


Рис. 2. Направление концентрационных изменений (показано стрелками) в процессе растворения слоя dy при постоянстве толщины диффузионной зоны в B, A, L -фазе.

Полное смещение квазиравновесного анодного потенциала равно сумме (6) и (8):

$$\Delta E_B^* = \Delta E_{B-L}^{grad} + \Delta E_{B-L}^{surf}. \quad (9)$$

Эта величина задает ширину интервала, разделяющего равновесный потенциал электрода $B^{z+}/B-L$ и потенциал, положительнее которого протекает анодное растворение B, L -фазы.

Элемент L , введенный в B, A -фазу, производит аналогичное действие. Но поскольку градиенты концентраций L и A противоположны по знаку, их энергетические вклады антагонистичны (рис.2). Таким путем добавка L как бы понижает или даже сводит на нет взаимосвязь парциальных реакций ионизации основных компонентов A и B . Количественно эта роль может быть описана на основе уравнения (6):

$$\Delta E_{B-A-L}^{grad} = \frac{1}{z_B F} [\Delta_f G_{B-A-L}(\infty) - \Delta_f G_{B-A-L}(0)]. \quad (10)$$

Величина (10), отрицательная для нелегированных B, A -фаз [13], уменьшается по модулю или изменяет свой знак, если фаза содержит элемент L . Другая часть смещения квазиравновесного потенциала вызвана неравенством (7) и количественно определена уравнением (8):

$$\Delta E_{B-A-L}^{surf} = \frac{1}{z_B F} [\mu_B^0 - \mu_B(0)]; \quad (11)$$

здесь $\mu_B(0)$ – химический потенциал компонента B на поверхности растворяющегося B, A, L -сплава. По мере обогащения поверхности легирующим элементом $\mu_B(0)$ снижается, вызывая рост ΔE_{B-A-L}^{surf} . В итоге легирование фазы ведет к тому, что сумма (10) и (11) уменьшается по модулю или оказывается положительной величиной.

Ниже будет показано, что обогащение анодного потенциала фазы может быть причиной значительного снижения ее склонности к селективному растворению.

ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ МЫШЬЯКА В α -ЛАТУНИ

Система $Cu - Zn - As$ и, как модельная, система $Cu - As$ удобны для исследования явления противокоррозионного легирования. Растворимость мышьяка в меди (α -фаза) высока: при $200^\circ C$ она составляет около 6 мол. % [16]. В α -латунях его растворимость ниже, но она вполне достаточна для создания защитных концентраций [11]. Немаловажно и то, что добавки мышьяка не изменяют контролирующей стадии анодного процесса ни на меди, ни на α -латуни: в концентрированных хлоридных растворах этот контроль остается за диффузионным массопереносом комплексных ионов $CuCl_2^-, CuCl_3^{2-}$ или $CuCl_4^{3-}$

от поверхности электрода в глубь раствора [11,12]. Саморастворение мышьяковистых латуней в аэрированных хлоридных средах окисляет мышьяк: образуются нерастворимые вещества $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$, $\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$ и $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$, которые выделяются на сплаве в виде черного осадка [17]. Растворимых же соединений мышьяка в процессах анодного окисления легированных латуней не обнаружено [11,12]. Действительно, серия стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем “растворимая форма мышьяка – свободный мышьяк” заключена в пределах от 0,25 до 0,65 В [18]. Это на 0,2 – 0,8 В положительнее типичных анодных потенциалов меди и α -латуни.

Парциальные термодинамические величины основного компонента в фазе $\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ (число обозначает содержание As в мол.%) практически не отличаются от аналогичных величин чистого металла Cu^0 . Это следует, в частности, из зависимостей собственных потенциалов Cu^+/Cu^0 - и $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ -электродов от концентрации потенциалопределяющих ионов (рис.3). В обоих случаях существует равновесная (нернстова) $E, \lg[\text{Cu}^+]$ -зависимость с наклоном $2,3RT/F$, причем потенциалы мышьяковистого электрода положительнее потенциала чистой меди максимум на 1 мВ. Проявления защитного эффекта еще нет, по-

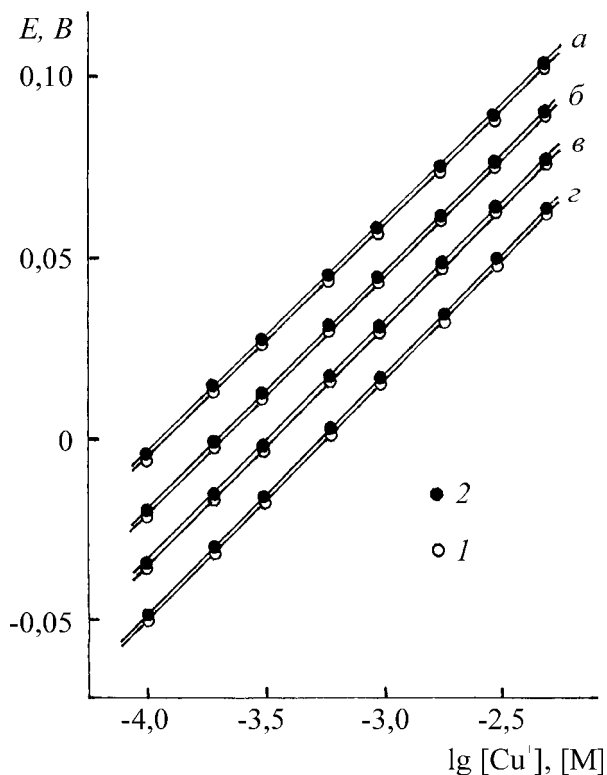


Рис.3. Зависимость равновесных потенциалов Cu^+/Cu^0 – (1) и $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ -электрода (2) от концентрации ионов Cu^+ , полученная на механически шлифованных образцах в 1М NaCl + 10 мМ HCl при температурах 12 (а), 25 (б), 40 (в) и 55 °С (г).

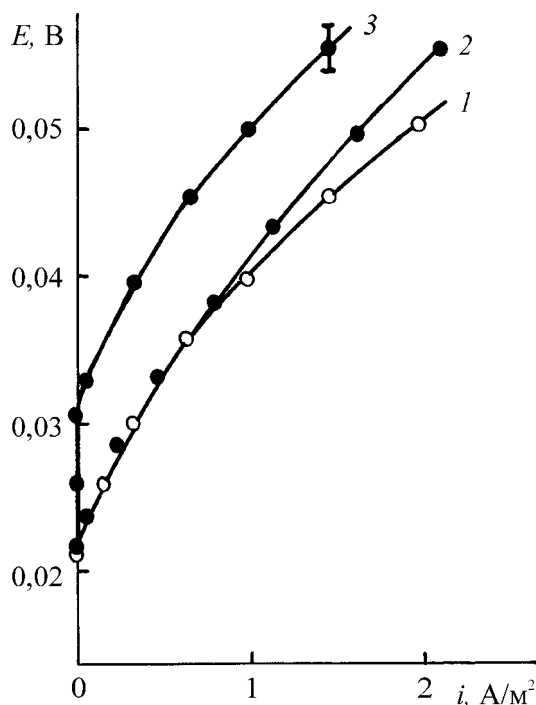


Рис.4. Потенциодинамические (0,5 мВ/с) анодные поляризационные кривые механически полированных Cu^0 - (1) и $\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ -электродов (2,3), полученные после погружения в раствор (1,2) и после предварительного растворения 30 атомных слоев меди (3) в 1М NaCl + 10 мМ HCl + 0,5 мМ Cu^+ при 25 °С.

скольку содержание мышьяка и в объеме фазы, и на ее поверхности невелико. Нет этого проявления и на начальных участках поляризационных кривых. На рис.4 изображены анодные потенциодинамические E, i -кривые, полученные на Cu^0 - и $\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ -электродах в одних и тех же гидродинамических условиях. Кривые 1 и 2 исходят практически из одной и той же точки и вначале идут по одной линии, без ощутимого различия. Но по мере растворения основного компонента кривая 2 постепенно отходит от кривой 1 в положительную область потенциалов, демонстрируя легирующее влияние добавки. Таким образом, мышьяк в столь незначительной концентрации изначально не сказывается ни на термодинамических, ни на кинетических параметрах электрода. Его влияние формируется в процессе избирательной ионизации меди и обогащения им поверхности и приповерхностных областей твердого тела. В результате возникает диффузионная зона, воспроизводство которой возможно лишь за счет энергии потенциалопределяющего анодного процесса (см. рис.1). Поэтому повторное снятие потенциодинамической кривой отчетливо выделяет начальный участок идеальной поляризуемости $\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ -электрода: на оси потенциалов выявляется интервал, где растворения металла нет (рис.4, кривая 3). Анодный процесс возобновляется

за пределами этого интервала, а образовавшийся положительный сдвиг потенциала сохраняется на всем дальнейшем ходе E, i -кривой.

Этот сдвиг особенно представлен на стационарных анодных E, i -кривых в растворе без ионов меди [11,12]. На рис.5 изображены поляризационные кривые $\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ -, Cu^0 -, α - $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$ -, и α - Cu_{30}Zn -электродов (линии 1,2,3,4 соответственно) для одинаковых гидродинамических условий. Отрицательное смещение линии 4 относительно линии 2 тоже имеет градиентную природу и обсуждалось в работе [13]. Присутствие же в фазе мышьяка, в силу вышесказанного, вызывает параллельное смещение обеих линий в положительную сторону приблизительно на 10 мВ.

Уравнение (6) связывает уровень обогащения поверхности мышьяком с первой составляющей смещения квазиравновесного анодного потенциала мышьяковистой меди относительно аналогичного потенциала чистого металла. Чтобы иметь представление об эффективности этой связи, нужно знать энергии образования твердых Cu,As -растворов в области малых концентраций второго компонента. Однако из литературных источников известна только энтальпия образования промежуточной β -фазы Cu_{25}As : $\Delta_f H_{298, \text{Cu}_{25}\text{As}}^0 = -107$ кДж/моль [19]. Она может

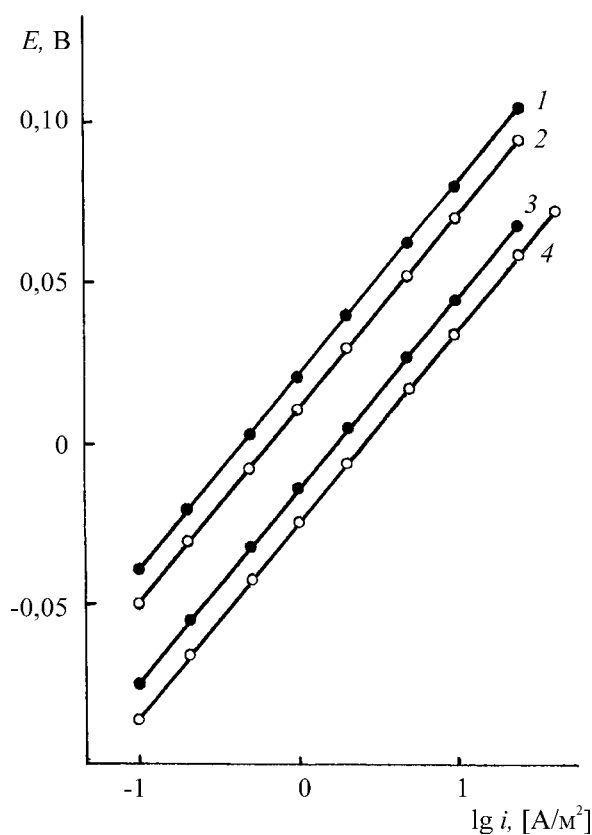


Рис.5. Анодные поляризационные кривые $\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ - (1), Cu^0 - (2), $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,05}\text{As}$ - (3) и Cu_{30}Zn -электродов (4) в 1М NaCl + 10 мМ HCl при 25 °С. Вращающиеся диски, 15 об/с.

дать ориентировочные сведения о $\Delta_f G_{\text{Cu-As}}$. Замена искомого параметра энтальпией образования равнозначна исключению из первой величины слагаемого энтропийной природы ($-T\Delta_f S_{\text{Cu-As}}$). Далее, полагая в первом приближении, что энтальпия образования 1 моль твердого раствора пропорциональна молярной доле примеси x_{As} , найдем, что

$$\Delta_f H_{298, \text{Cu-As}}^0 = -107 \frac{x_{\text{As}}}{0,25} \text{ (кДж/моль)}. \quad (12)$$

В таком случае для градиентной составляющей легирующего эффекта получим:

$$\Delta E_{\text{Cu-As}}^{\text{grad}} = \frac{1}{z_{\text{Cu}} F} [\Delta_f H_{\text{Cu-As}}(\infty) - \Delta_f H_{\text{Cu-As}}(0)]. \quad (13)$$

Подчеркнем, что исключение ($-T\Delta_f S_{\text{Cu-As}}$) и аппроксимация (12) позволяют говорить лишь о порядке величины (13). Уравнения (12) и (13) показывают, что при $z_{\text{Cu}} = 1$ (хлоридный раствор) уже двух-трехкратное обогащение поверхности $\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ -электрода мышьяком ($x_{\text{As}}(\infty) = 1 \cdot 10^{-3}$, $x_{\text{As}}(0) = (2-3) \cdot 10^{-3}$) приводит к легко регистрируемому смещению потенциала: $\Delta E_{\text{Cu-As}}^{\text{grad}} = 4,4 - 8,9$ мВ. Столь внушительный градиентный эффект, очевидно, вызван высокой экзотермичностью образования твердых растворов системы $\text{Cu} - \text{As}$.

Вторая, добавочная часть смещения определена уравнением (8). Для ее вычисления нужно располагать зависимостью μ_{Cu} от x_{As} , а это возможно опять-таки при знании зависимости $\Delta_f G_{\text{Cu-As}}$ от x_{As} . Приемлемый способ оценки (8) видится в том, что концентрация легирующей добавки значительно меньше концентрации металла-растворителя. В такой фазе химический потенциал основного компонента равен

$$\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^0 - RTx_{\text{As}},$$

где μ_{Cu}^0 – его химический потенциал в собственной фазе [20]. Следовательно, пока выполняется условие $x_{\text{As}}(0) \ll x_{\text{Cu}}(0)$, между $\Delta E_{\text{Cu-As}}^{\text{surf}}$ и $x_{\text{As}}(0)$ существует прямая пропорциональность. По экспериментальным данным при $x_{\text{As}}(0) = x_{\text{As}}(\infty) = 1 \cdot 10^{-3}$ смещение равновесного электродного потенциала (см. рис.3) оказывается не более 1 мВ. Значит, накопление мышьяка на поверхности¹ должно вызывать пропорциональный рост исследуемой величины в соответствии с условием

$$\Delta E_{\text{Cu-As}}^{\text{surf}} = \frac{x_{\text{As}}(0)}{x_{\text{As}}(\infty)} \cdot 1 \text{ (}\mu\text{В)}. \quad (14)$$

Табл.1 содержит данные о составляющих смещения анодного потенциала $\text{Cu}_{0,1}\text{As}$ -фазы, возникно-

¹ В предположении, что он входит в состав только твердой α -фазы системы $\text{Cu} - \text{As}$.

Составляющие смещения квазиравновесного анодного потенциала мышьяковистой меди ($x_{As}(\infty) = 1 \cdot 10^{-3}$, $z_{Cu} = 1$) по уравнениям (13) и (14) и экспериментально наблюдаемые смещения в 1M NaCl + 10 mM HCl + 0,5 mM Cu⁺ при 25 °C, полученные на механически полированном электроде

Число растворенных атомных слоев меди	Теоретически ожидаемые величины				ΔE_{Cu}^* , мВ по поляризационным кривым
	$x_{As}(0)$	ΔE_{Cu-As}^{grad} , мВ по (13)	ΔE_{Cu-As}^{surf} , мВ по (14)	Сумма, мВ	
0	$1 \cdot 10^{-3}$	0	~1	~1	0-1
1	$2 \cdot 10^{-3}$	4,4	~2	6	0-1
2	$3 \cdot 10^{-3}$	8,9	~3	12	0-1
3	$4 \cdot 10^{-3}$	13,3	~4	17	1-2
5	$6 \cdot 10^{-3}$	22,2	~6	28	2-3
10	$11 \cdot 10^{-3}$	44,4	~11	55	3-4
20	$21 \cdot 10^{-3}$	88,7	~21	110	7-8

вание которых ожидается в процессе ионизации меди и обогащения поверхности мышьяком. Вычисления сделаны в предположении, что легирующий элемент не подвержен окислению, и в процессе анодного растворения его атомы не покидают исходной фазы, концентрируясь в поверхностном атомном монослое. Такая модель процесса отвечает предельно высокому уровню эффекта, т.к. при этом достигаются максимально возможные концентрационные градиенты в твердом теле. С накоплением мышьяка на поверхности обе величины – и ΔE_{Cu-As}^{grad} , и ΔE_{Cu-As}^{surf} – быстро возрастают, причем главная часть эффекта (до 80% и более) приходится на первое слагаемое.

На самом деле смещения потенциала намного меньше вычисленных. По мере растворения электрода экспериментальная величина ΔE_{Cu}^* повышается от 1 до 10 мВ (рис.4) и далее почти не изменяется. Судя по данным табл. 1, последнее число соответствует лишь трехкратному обогащению поверхности Cu₀,1As-фазы мышьяком; практически оно достигается после растворения 30-40 атомных слоев меди. Высвобождающийся при этом мышьяк, как сказано ранее, окисляется, образует нерастворимые соединения и, таким образом, выбывает из сферы влияния на анодный потенциал. Действительно, уже при удалении 20-30 атомных слоев поверхность Cu₀,1As-фазы темнеет, а после удаления 100 монослоев приобретает темно-серый цвет. Он характерен для мышьяковых соединений, обнаруженных в [17]. Невозможность консервации всех атомов легирующего элемента в пределах диффузионной зоны растворяющейся B,L-фазы отмечалось и другими авторами [21,22]. К примеру, анодный процесс на сплаве In₀,1Ag сопровождается фазовым превра-

щением серебра и выделением серебряных кристалликов на поверхности электрода [21]. Это обстоятельство существенно отличает анодные и коррозионные процессы на легированных нерастворимыми добавками фазах от окисления обычных сплавов, компоненты которых превращаются в растворимую форму. Оценка уровня легирующего действия на основе уравнений (6), (8), (10) и (11) должна производиться с учетом потери атомов L диффузионной зоной вследствие фазообразования на поверхности. Без ее учета ожидаемый эффект оказался бы значительно выше реального.

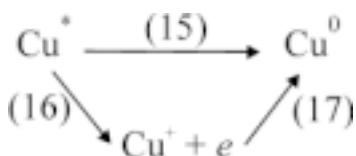
Заметим, что α -латуни, легированные мышьяком, в сопоставлении с мышьяковистой медью, не демонстрируют никаких принципиальных особенностей в характере и уровне легирующего эффекта [11].

Доминирующая роль градиентной энергии в исследуемом явлении объясняет известный экспериментальный факт, что защитное свойство присуще лишь мышьяку, входящему в состав латуни. Мышьяк, введенный в раствор электролита, это свойство теряет [11,12]. Такой результат легко понять, повторяя анализ рис. 1, б при $c_L(\infty) = 0$: градиентная энергия (4) здесь обращается в нуль, а потому $\Delta E_{B-L}^{grad} = 0$.

ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОЦЕССА РАВНОМЕРНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЛАТУНЕЙ

Положительное смещение анодного потенциала легированной латуни по отношению к аналогичному потенциалу простой, двухкомпонентной фазы (рис.5, линии 3 и 4) есть причина незначительной склонности первой к селективному разрушению. Возможность растворения любого сплава (легиро-

ванного, нелегированного) при потенциалах отрицательнее потенциала ионизации его благородного компонента из собственной фазы ($\Delta E_{Cu}^* < 0$) может быть интерпретирована в терминах повышенной термодинамической активности этого компонента на поверхности растворяющегося образца [23]. Образование новой фазы Cu^0 при анодном растворении или коррозии реализуется как путем поверхностной диффузии атомов меди, так и в результате их ионизации и последующего обратного осаждения [24]:



Выделение медных кристаллов, которые электрохимически инертнее меди на поверхности латуни (Cu^*), ведет к локализации анодных процессов, а потому к опасному локальному разрушению сплава. Равномерное растворение, очевидно, такой угрозы не содержит.

Если ионизация (16) и присоединение электрона (17) протекают без торможения (быстро), то термодинамические предпосылки процесса по пути (15) и по пути (16)-(17) одни и те же [24]. Вероятность образования критических зародышей новой фазы на поверхности растворяющегося сплава по любому из названных путей определяется функцией [24,25]:

$$P^* \sim \exp \left\{ - \frac{16 \pi V_m^2 \sigma_{eff}^3}{3 RT (z_B F \Delta E_B^*)} \right\}, \quad (18)$$

V_m – молярный объем новой фазы, σ_{eff} – эффективная

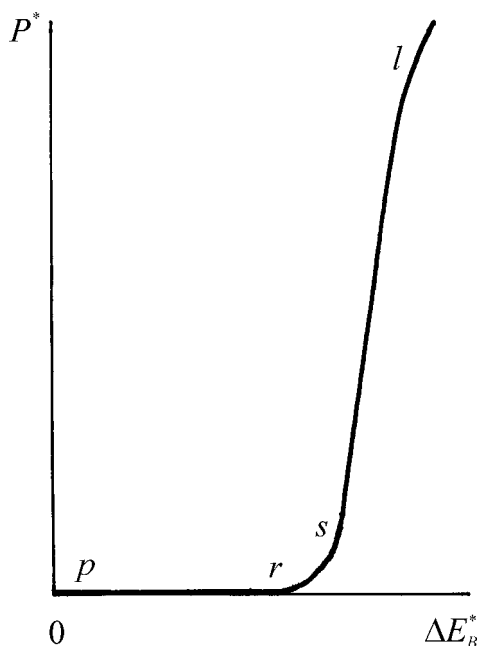


Рис.6. Характер зависимости вероятности зародышеобразования от параметра в соответствии с функцией (18).

величина поверхностного натяжения, подробно описанная в [20]. Функция (18) обладает выраженным пороговым характером: по достижении определенного значения ΔE_B^* вероятность P^* стремительно возрастает, а вместе с ней скачкообразно увеличивается и склонность фазы к селективному растворению [25]. Свойства (18) поясняет рис.6, где кривой *prsl* показан характер зависимости P^* от ΔE_B^* . Участок *pr* почти нулевой вероятности отвечает равномерному растворению сплава, т.к. возникновение зародышей новой фазы при небольших маловероятно. На участке *sl*, где вероятность зародышеобразования высока, возможно селективное растворение с фазовым превращением в поверхностном слое (процесс (15)). Для промежуточной области *rs* особенно характерно псевдоселективное растворение (процессы (16),(17)).

В хлоридном растворе разность анодных потенциалов меди и α - $Cu_{30}Zn$ -электрода составляет 35-36 мВ. Та же величина в случае α - $Cu_{30}Zn_{0,05}As$ -электрода снижается до 25-27 мВ (рис.5). Разность потенциалов, найденная по парциальным поляризационным кривым ионизации меди из названных α -латуней (т.е.), соответственно равна 19-20 и 9-11 мВ. Таким образом, благодаря легированию совершается переход в область меньших вероятностей зародышеобразования, что стабилизирует процесс равномерного растворения мышьяковистого сплава. Аналогичным образом действуют никель и золото, введенные в α - и β -латуни [14,25,26]. Никель обогащает поверхность вследствие заторможенной ионизации его атомов [27], а золото – по причине высокого окислительно-восстановительного потенциала.

Другая причина защитного действия мышьяка обусловлена, как указано в [11,12], торможением процесса восстановления ионов Cu^+ до металла. Действуя совместно, обе причины оказываются настолько результативными, что легированные α -латуни даже с весьма малым содержанием мышьяка (0,02-0,05 мол. %) не подвержены псевдоселективному растворению и псевдоселективной коррозии при температурах хлоридных сред вплоть до 90°С [11,12,28]. Однако природа замедления процесса восстановления добавками мышьяка составляет предмет отдельного исследования и здесь не обсуждается.

По эффективности противокоррозионного действия особенно ярким аналогом мышьяка является фосфор: его влияние на поведение α -латуней заметно при столь же малых концентрациях (~0,04 мол.%) [29]. Действительно, стандартная энтальпия образования фазы $Cu_{25}P$ близка к энтальпии образования β - $Cu_{25}As$ и равна -150 кДж/моль [19]. Поэтому энтальпия образования твердых растворов системы $Cu - P$, в первом приближении, следует за-

висимости, близкой к зависимости (12):

$$\Delta_f H_{298, \text{Cu-P}}^0 = -150 \frac{x_P}{0,25} \text{ (кДж/моль)}. \quad (19)$$

Энтальпия смешения никеля или золота с медью на порядок и более уступает величинам (12) и (19). Для достижения такого же результата концентрация этих элементов в латунях должна быть ~ 1 мол.% [1-4].

Семейству элементов As, P, Ni и Au в некоторой степени противостоит Sn, защитное действие которого общеизвестно (адмиралтейская латунь) [1-3], хотя есть прямое свидетельство о селективном растворении олова и цинка на начальном этапе коррозии α -Cu₂₉Zn₁Sn- и α -Cu₂₆Zn₄Sn-фаз в азрированной хлоридной среде [30]. Градиенты концентраций Sn и Zn приобретают одинаковые знаки, что, в рамках изложенных представлений, исключает защитное влияние. Однако противокоррозионный эффект здесь имеет иную природу. Он вызван образованием на поверхности оловянистой латуни оксида SnO₂ и других соединений [30]. По всей вероятности, аналогичная причина лежит в основе защитного действия алюминия. Рассмотрение этих вопросов не входит в задачи настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основа развитых представлений состоит в учете взаимной связи парциальных электродных процессов. Посредником этой связи выступает диффузионная зона, градиентная энергия которой, суммируясь с электрохимической энергией потенциалопределяющей анодной реакции, изменяет кажущуюся термодинамическую активность потенциалопределяющего компонента на поверхности растворяющейся фазы. Таким образом, и повышенная активность компонента, и противоположный по знаку эффект легирования получают объяснение на основе общего положения о влиянии одного электродного процесса на другой [13].

Эти представления развивают содержание работ [5-7], в которых во главе угла лежит концепция изоляции активных центров поверхности твердого тела атомами легирующего элемента. В формуле (9) эффект изоляции связан со вторым слагаемым (ΔE_{B-L}^{surf}), которому, в зависимости от природы фазы и раствора электролита, можно давать разную микроскопическую интерпретацию.

Вместе с тем трудно согласиться с заключением [10], где мышьяку отведена роль катализатора в реакции восстановления ионов Cu²⁺ до Cu⁺ (см. "Введение"). Согласно экспериментальным данным (рис.3-5), легирующее действие этого элемента сохраняется и в обескислороженных хлоридных растворах. В них практически единственный продукт анодного растворения меди – это ионы Cu⁺. Поэто-

му превращение Cu²⁺ в Cu⁺ (процесс (1)) исключительно. Нет оснований говорить о какой-то особой природе этой добавки, т.к. подобным легирующим действием обладают и другие элементы, химические и электрохимические свойства которых далеко не идентичны свойствам мышьяка.

Развитый метод указывает, что для получения яркого противокоррозионного эффекта элемент L должен обладать рядом физико-химических особенностей. Прежде всего, в системе B-A-L ему нужна достаточно широкая область гомогенности. В противном случае гомогенное обогащение приповерхностных областей твердого тела окажется проблематичным. Вероятно, малая растворимость мышьяка в β -латунях, ограничивая образование значительных концентрационных градиентов, исключает защитное действие этого элемента [11, 12], в то время как хорошо растворимые металлы (Ni, Au) предупреждают обесцинкование этих сплавов [31]. Далее L должен быть электрохимически индифферентным, не окисляться. Согласно уравнениям (6), (8)-(10) растворение элемента L в B,A – фазе должно быть максимально экзотермическим. Наконец, уравнение (10) свидетельствует, что при выполнении вышеназванных условий защитное действие тем сильнее, чем меньше L введено в сплав (при этом разность $\Delta_f G_{B-A-L}(\infty)$ и $\Delta_f G_{B-A-L}(0)$ наибольшая). Правда, в этом случае необходимый эффект будет достигнут лишь после соответствующего обогащения поверхности, а это возможно в результате длительного растворения образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защита металлов. М.: Изд.АН СССР. 1959. 592 с.
2. Улиг Г.Г., Реву П.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.
3. Коррозия. Справочник / Под ред. Шрайера Л.Л. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
4. Маришаков И.К., Вязовикина Н.В. // Защита металлов. 1978. Т.14. №4. С.410-415.
5. Колотыркин Я.М., Пласкеев А.В., Княжева В.М. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т.243. №6. С.1483-1486.
6. Пласкеев А.В., Княжева В.М., Колотыркин Я.М. и др. // Защита металлов. 1981. Т.17. №6. С.661-669.
7. Пласкеев А.В., Каспарова О.В., Колотыркин Я.М. и др. // Защита металлов. 1984. Т.20. №1. С.62-67.
8. Masing G. // Z.Metallkunde. 1931. В.23. №1. S.23-25.
9. Piatti L., Grauer R. // Werkstoffe u. Korrosion. 1963. В.14. №7. S.551-556.
10. Lucey V.F. // Brit.Corr.J. 1965. V.1. №2. P.53-59.
11. Полищук С.Д. Дис...канд. хим. наук. Воро-

неж: Воронеж. ун-т, 1982. 173 с.

12. *Маршаков И.К., Тутукина Н.М., Полищук С.Д.* // Защита металлов. 1985. Т.21. №2. С.181-188.

13. *Кондрашин В.Ю.* // Вестник Воронежского государственного университета. Серия химия, биология. 2001. №2. С.49-60.

14. *Кондрашин В.Ю., Зарцын И.Д., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1989. Т.25. №5. С.745-750.

15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.

16. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник / Под ред. Абрикосова Н.Х. М.: Наука, 1979. 248 с.

17. *Надеждина Л.С., Скорчеллетти В.В., Рябинина Н.В.* // Журн. прикл. химии. 1976. Т.49. №6. С.1318-1323.

18. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981. 487 с.

19. *Kubaschewski O., Evans E.Ll.* Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, 1958. 426 с.

20. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч.1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.

21. *Пчельников А.П., Сокольская И.Л., Захарьин Д.С.*

и др. // Электрохимия. 1980. Т.16. №10. С.1479-1486.

22. *Анохина И.В., Введенский А.В., Попова Л.П. и др.* // Защита металлов. 1989. Т.25. №5. С.756-759.

23. *Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В.* // Защита металлов. 1979. Т.15. №3. С.337-340.

24. *Зарцын И.Д., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К.* // Докл. АН СССР. 1987. Т.295. №2. С.405-409.

25. *Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К.* // Электрохимия. 1997. Т.33. №9. С.1017-1022.

26. *Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1990. Т.26. №3. С.355-360.

27. *Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Лосев В.В.* // Защита металлов. 1988. Т.24. №5. С.723-728.

28. *Зарцын И.Д., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1986. Т.22. №4. С.528-533.

29. *Маршаков И.К.* // Итоги науки. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т.1. М.: ВИНТИ АН СССР, 1971. С.138-155.

30. *Пчельников А.П., Полушин А.В., Маршаков И.К. и др.* // Защита металлов. 1986. Т.22. №1. С.19-25.

31. *Маршаков И.К., Вязовикина Н.В.* // Защита металлов. 1978. Т.14. №4. С.410-415.