

На правах рукописи

КУТЫРЕВ Алексей Евгеньевич

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ
И КОРРОЗИИ СПЛАВОВ В АКТИВНОМ СОСТОЯНИИ**

Специальность 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов
и защита от коррозии»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2007

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов
(Технологический университет)

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Андреев Юрий Яковлевич

Официальные оппоненты: Доктор химических наук
Пчельников Анатолий Петрович
(Научно-исследовательский физико-химический
институт имени Л.Я.Карпова).
Доктор химических наук
Котенев Владимир Анатольевич.
(Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина РАН)

Ведущая организация: Всероссийский научно-исследовательский институт коррозии

Защита диссертации состоится « » _____ 2007 г. в ____ час.
на заседании диссертационного совета Д.002.259.01 в конференц-зале
Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
по адресу: 119991, Москва, Ленинский пр., 31. корп. 4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН
(Москва, Ленинский пр., 31, корп.4.)

Автореферат разослан « ____ » _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Т.Р. Асламазова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Развитие теории коррозии сплавов, основы которой были заложены Н.Д. Томашовым, способствовало широкому применению сплавов в промышленности. Однако, несмотря на большой теоретический задел, в области науки о коррозии сплавов остается много нерешенных проблем. Это вызвано многообразием факторов, сопровождающих коррозионные процессы, обусловленных как природой металлического материала, так и коррозионной средой. Особенно это касается процессов анодного растворения сплавов в активном состоянии, т.к. в процессе коррозии их поверхностный слой может претерпевать большие изменения.

Представители немецкой школы электрохимиков (Риккерт, Геришер, Тамман, Кеше) установили, что главной особенностью коррозионного поведения сплавов является то, что их компоненты растворяются с различными скоростями, непропорционально их объемному составу. Вследствие селективного растворения (СР) возникает поверхностный слой, отличающийся от объемного химическим составом, а в ряде случаев и – фазовым.

Особая заслуга в изучении СР принадлежит Пикерингу и Вагнеру, установившим его механизм в виде твердофазной объемной диффузии. В последующих работах показано, что коэффициенты диффузии при селективном растворении на много порядков превосходят их значения, полученные экстраполяцией высокотемпературных данных вследствие сопровождающей селективное растворение инжекции вакансий.

Большой вклад в исследование анодного поведения сплавов внесли работы Пикеринга, Ландольта, Кайзера, Форти, а также российских - Колотыркина, Флорианович, Лосева, Маршакова, Пчельникова, Щербакова и их сотрудников. Особая заслуга по изучению СР сплавов в активном состоянии принадлежит Маршакову и ученым его школы (Введенский, Зарцын, Вязовикина, Анохина и др.). Ими накоплен большой материал как теоретического, так и экспериментального характера.

Вместе с тем, в работах по электрохимическому растворению и коррозии сплавов в активном состоянии превалирует изучение кинетических аспектов этих процессов и в меньшей степени – термодинамических. В частности, в теории СР сплавов не учитывается роль поверхностной энергии как энергии взаимодействия атомов в поверхностном слое и ее фундаментальная зависимость от электродного потенциала. Во многом это связано с устаревшим представлением о поверхностном натяжении как чисто механическом эффекте.

В этой диссертации постановка и решение вопросов, относящихся к атомно-кристаллической структуре поверхности сплава дается на базе вакансионной термодинамической модели (ВТМ) поверхностного слоя металлов, разработанной Андреевым. В физикохимии поверхности чистых металлов им установлена связь между поверхностной энергией Гиббса и концентрацией поверхностных вакансий и адатомов, а также их зависимостью от электродного потенциала.

На этой основе для понимания процессов, происходящих при взаимодействии сплава с агрессивной средой, необходимо дальнейшее развитие теории, что предполагает термодинамический расчет концентрации вакансий в поверхностном слое сплава, величина которой определяет скорость его селективного растворения. Этой величиной определяется также и скорость диффузионного обмена между поверхностью и объемом сплава и, следовательно, установление равновесия между обогащенным поверхностным слоем и объемом. Наличие этого равновесия может приводить к формированию стабильной коррозионно-стойкой структуры поверхности сплава.

Необходимо также установить положения, при которых возможно формирование коррозионно-стойкой структуры поверхности сплава. Это позволяет объяснить эффект существования концентрационных границ коррозионной стойкости в ряде сплавов. В некоторых литературных источниках этот эффект называют правилом Таммана, или $n/8$, предполагая, что концентрация коррозионно-стойкого компонента, при которой наблюдается резкий скачок коррозионной стойкости сплава, кратна $1/8$. В других литературных источниках это правило даже не упоминают, поскольку существуют системы, в которых правило $n/8$ не выполняется. В этом случае приходится с сожалением констатировать отсутствие или недостаточность теоретических подходов к объяснению связи между составом и коррозионной стойкостью сплава, а также к самой возможности появления коррозионно-стойкой структуры поверхностного слоя сплава.

Целью настоящей работы являлось разработка метода для расчета обогащения поверхности бинарных сплавов одним из компонентов на основе термодинамического подхода. Используя данные расчета, установить положения, при которых возможно существование концентрационных границ коррозионной стойкости, и изучить кинетические параметры СР сплавов для систем с наличием и отсутствием концентрационных границ коррозионной стойкости.

В соответствии с поставленной целью в работе решали последовательно следующие **задачи**:

- 1) используя термодинамический подход, разработать методику расчета обогащения поверхности бинарных сплавов одним из его компонентов для процесса СР сплавов;
- 2) опробовать эту методику на системах сплавов Cu-Au и Ag-Au путем проведения сравнительного анализа результатов расчета с экспериментальными данными по величине поверхностного обогащения этих сплавов золотом и по их коррозии;
- 3) используя термодинамический подход на основе ВТМ, разработать методику расчета критического потенциала СР сплавов Cu-Au и Ag-Au;
- 4) провести экспериментальное изучение СР сплавов Cu-Al (твердые растворы) и дать термодинамический и кинетический анализ особенностей их активного растворения в сравнении со сплавами Cu-Au и Ag-Au;

5) провести термодинамический расчет на основе ВТМ для ОЦК-металлов с целью определения максимально возможной концентрации вакансий в поверхностном слое сплавов с ОЦК-структурой.

Научная новизна.

- Термодинамически обоснован метод расчета зависимости обогащения поверхности бинарных сплавов (твердые растворы) компонентом с меньшей поверхностной энергией. Равновесные величины поверхностного обогащения сплавов Cu-Au и Ag-Au золотом по отношению к экспериментальным являются предельными, к которым стремится обогащение сплавов в процессе СР. Области поверхностного обогащения этих сплавов золотом определяют наряду с электрохимическими факторами, действующими со стороны раствора электролита, границы их коррозионной стойкости.

- Разработан метод расчета критического потенциала E_c сплавов Cu-Au и Ag-Au. Показано, что резкое возрастание тока СР этих сплавов при достижении потенциала E_c обусловлено возникновением определенного термодинамического состояния (как функции от потенциала) с предельно низкой поверхностной энергией Гиббса и соответственно с максимально возможной долей вакансий $\approx 10^{-2}$ в поверхностном слое сплава. Потенциал E_c разграничивает область относительной термодинамической стабильности поверхностного слоя сплава, где возможна его релаксация после прекращения поляризации, и область необратимых изменений морфологии, состава и структуры поверхности сплава.

- Комплексом электрохимических и физических методов установлена контролирующая стадия процесса селективного растворения сплавов Cu-Al – твердофазная диффузия алюминия по вакансионному механизму. Разработана методика расчета концентрации вакансий в поверхностном слое сплавов на основе зависимости их концентрации от электродного потенциала.

Практическая значимость.

- Результаты работы можно использовать для прогнозирования максимальной скорости диффузии атомов в поверхностном слое сплавов как на основе ГЦК-, так и ОЦК-металлов. Это позволяет судить о скоростях селективного растворения сплавов на основе этих металлов.

- Результаты работы используются в учебном процессе.

Основные результаты, выносимые на защиту:

1. Метод расчета обогащения поверхностного слоя сплава одним из компонентов.
2. Метод расчета потенциалов нулевого заряда бинарных сплавов.
3. Метод расчета критических потенциалов сплавов систем Cu-Au и Ag-Au. Взаимосвязь между объемным составом сплава и концентрационными границами коррозионной стойкости.
4. Определение кинетических параметров селективного растворения сплавов системы Cu-Al (твердые растворы).

5. Применение ВТМ к ОЦК-металлам. Расчет максимальной концентрации вакансий в поверхностном слое ОЦК-металлов.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены на III Международном конгрессе «Защита-98», Москва, 8-11 июня 1998 г., на Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (посвященной столетию со дня рождения П.А. Ребиндера), Москва 1999г., на VII Международном Фрумкинском симпозиуме, Москва, 1999г. и на I Всероссийской конференции “ФАГРАН-2002”, Воронеж, 2002 г.

Публикации. По результатам работы опубликованы пять статей и четыре тезисных сообщения.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованных источников из 148 наименований, содержит 172 страницы машинописного текста, 11 таблиц, 36 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обсуждаются проблемы науки о коррозии сплавов и дается анализ ее дальнейшего развития. На этой основе обсуждаются научная актуальность диссертационной работы и практическое значение проведенного исследования. Определены основные задачи и цель работы. Показаны результаты, выносимые на защиту, и их научная значимость.

ГЛАВА 1 посвящена аналитическому обзору литературы по теме диссертационной работы. В обзоре кратко рассмотрены вопросы анодного растворения и коррозии гомогенных сплавов.

Проведен анализ опубликованных в научной литературе механизмов, объясняющих появление концентрационных границ коррозионной стойкости. Предпочтение отдано модельным представлениям, в основе которых лежит обогащение поверхности сплава более коррозионно-стойким компонентом. В настоящей работе для анализа этих факторов и разработки методики определения концентрационных границ коррозионной стойкости были использованы известные из литературы экспериментальные данные для систем сплавов на основе золота – Cu-Au и Ag-Au и экспериментально изучена система Cu-Al. Последняя система была выбрана для экспериментального изучения кинетических зависимостей СР в сравнении с подобными зависимостями для системы Cu-Au.

В связи с этим были рассмотрены работы, посвященные СР. Были освещены как термодинамические предпосылки СР, так и его кинетические особенности. Механизм СР установили Пикеринг и Вагнер, определившие его контролируемую стадию как твердофазную диффузию атомов по вакансиям. При этом коэффициенты диффузии оказались порядка 10^{-14} см²/с, а для сравнения, коэффициенты объемной диффузии при комнатной температуре, полученные экстраполяцией высокотемпературных данных, составляют порядка 10^{-30} см²/с. Причину столь высокой подвижности атомов в процессе СР они объяснили высокой концентрацией вакансий,

образующихся в процессе СР. В дальнейшем данный механизм СР был подтвержден как физическими, так и электрохимическими методами другими исследователями.

В литературном обзоре рассматриваются вопросы применения электрохимических методов для изучения СР, включая хронопотенциометрию, хроноамперометрию и вольтамперометрию. Также рассмотрены зависимости кинетики СР от различных факторов – электродного потенциала, состава среды, природы и концентрации легирующего компонента. Особое значение имеет полученная Вязовикиной и Маршаковым зависимость коэффициента диффузии при СР сплава Ag15Au от величины электродного потенциала. Однако при этом, коэффициенты диффузии соответствуют величинам концентрации вакансий порядка 10^{-2} , в то время как максимальная величина концентрации вакансий в объеме металла может достигать лишь величины порядка 10^{-4} . Это обстоятельство способствовало тому, что вакансии, образовавшиеся при СР, считались неравновесными или избыточными. Разработанная Андреевым ВТМ поверхностного слоя металлов¹, согласно которой максимальная величина концентрации вакансий в поверхностном слое составляет порядка 10^{-2} позволила решить эту проблему. Это дало новые подходы к изучению СР. В частности, при помощи ВТМ была выведена формула зависимости концентрации поверхностных вакансий металла от величины электродного потенциала.

В аналитическом обзоре литературы были рассмотрены также вопросы коррозионной стойкости меди и алюминиевых бронз и склонность алюминиевых бронз к селективной коррозии.

На основе вышеизложенного были определены цель и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования СР использовали медно-алюминиевые сплавы в области концентраций Al, соответствующих твердым растворам алюминия в меди. Сплавы готовили из чистых веществ Al и Cu чистотой 99.99%. Плавку проводили в печи сопротивления при $T = 1200$ °C. После плавки проводили термообработку отжигом в течение 20 часов. При этом были получены сплавы следующих концентраций – 3.3, 6.12, 11.14, 14.82 и 18.1 ат. % Al.

Металлографический анализ на микроскопе AXIOVERT позволил выявить однофазную структуру полученных сплавов. Размер зерен составил величину порядка 100 мкм. Количественный состав определяли микрорентгеноспектральным анализом (МАР). Образцы сплавов представляли собой цилиндры диаметром 7 мм и длиной 25 – 30 мм. В дальнейшем боковые стенки образцов заливались эпоксидной смолой. Перед проведением опытов торцы образцов зачищали наждачной бумагой и обезжиривали ацетоном.

Электрохимические эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостатах П5848 с регистрацией данных на самописце КСП4 и ПИ-50-1 с автоматической реги-

¹ Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 529

страцией на компьютере. Для изучения СР Cu-Al сплавов использовали электролит 1М NaOH. Применяли следующие методы электрохимические исследования: хронопотенциометрия, хроноамперометрия и вольтамперометрия. Для предотвращения саморастворения образцов до момента поляризации сплавов использовали алюминиевый протектор.

Для изучения СР применяли метод вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на спектрометре PHI-6600 SIMS (Physical Electronics, США). Изучали распределение высот пиков Cu на поверхности исходного образца и образца, прошедшего анодную обработку. Для этого время анодной обработки увеличивали до четырех часов.

Глава 3. Исследование процессов обогащения и селективного растворения сплавов на основе золота и меди

В данной главе предлагается термодинамическая модель поверхностного обогащения сплавов, основная посылка которой состоит в том, что в процессе их коррозии достигается квазиравновесие между поверхностным слоем (ПС) сплава и его объемом, а это равновесие требует обогащения ПС металлом с минимальной поверхностной энергией. Для расчета были выбраны системы сплавов на основе золота (Cu-Au и Ag-Au) и меди (Cu-Al, Cu-Zn, Cu-In и Cu-Sn), растворяющиеся в активном состоянии.

Используя уравнение Жуховицкого для жидких растворов², можем записать уравнение для расчета поверхностной концентрации компонента бинарного сплава для случая идеального раствора, подставляя в уравнение величины поверхностных энергий Гиббса $\Delta G_{s,1}^0 = \sigma_1 A_1$ и $\Delta G_{s,2}^0 = \sigma_2 A_2$, где σ_i - поверхностное натяжение, а A_i – мольная поверхность i-го компонента со следующим допущением $A_1 = A_2$. Это действительно для системы Ag-Au ($A_{Ag}/A_{Au} \approx 1$).

$$\frac{x_1}{1-x_1} = \frac{N_1}{1-N_1} \exp\left(\frac{\Delta G_{s,2}^0 - \Delta G_{s,1}^0}{RT}\right) \quad (1)$$

Основной проблемой в расчете поверхностного обогащения твердого раствора является ненадежность экспериментальных данных по поверхностной энергии чистых металлов в твердом состоянии $\Delta G_{s,1}^0$ и $\Delta G_{s,2}^0$. Для расчета этой величины можно использовать два метода.

В первом методе расчет величины поверхностной энергии Гиббса для чистых металлов основан на экстраполяции высокотемпературных данных для жидких металлов. Однако этот метод расчета ΔG_s^0 имеет тот недостаток, что относится к поверхности поликристалла.

Другой метод расчета ΔG_s^0 , позволяющий определять эту величину для конкретной грани (hkl) вытекает из ВТМ поверхностного слоя металлов. Для ГЦК-металлов поверхностная энергия Гиббса граней монокристалла с низкими индексами (111), (100) и (110) определяется, в

² Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. №№ 5-6. С. 214.

основном величиной $Z_{ad} = 3, 4$ и 5 (Z_{ad} – число связей адатома с поверхностью грани) и энтальпией образования вакансий $\Delta H_{v(b)}^f$ в виде формулы для ГЦК-металла.

$$\Delta G_s^0 = \frac{Z_{ad}}{6} \Delta H_{v(b)}^f - T \Delta S_s^0 \quad (2)$$

Этот метод расчета особенно пригоден для случая взаимодействия металлического материала с раствором электролита, при котором происходит процесс СР сплава. Как известно из литературных данных³, исходная поверхность поликристаллического Cu, Au – сплава в процессе СР претерпевает глубокие изменения не только в химическом составе, но и в кристаллической структуре, образуя плоскости с преимущественной ориентацией (111). Поэтому в дальнейшем, расчет поверхностного обогащения сплавов относим к образованию поверхностной плоскости (111). Данные по величинам поверхностной энергии Гиббса для металлов Ag, Cu и Au составили $\Delta G_{s,Ag}^0 = 49.2$, $\Delta G_{s,Cu}^0 = 53.5$ и $\Delta G_{s,Au}^0 = 42.4$ кДж·моль⁻¹. В этом случае можно прогнозировать обогащение поверхности сплавов золотом для систем Cu-Au и Ag-Au.

Переход к неидеальным (реальным) растворам может быть осуществлен, используя величины парциальной энтальпии образования сплава $\Delta \bar{H}_i = RT \ln \gamma_i$. Далее используется приближение, что для поверхности грани (111) сплава с ГЦК-структурой величина парциальной энтальпии составляет $\frac{1}{2}$ от величины $\Delta \bar{H}_i$, что позволяет записать уравнение для неидеальных растворов.

$$\frac{x_1}{1-x_1} = \frac{N_1}{1-N_1} \exp\left(\frac{\Delta G_{s,2}^0 - \Delta G_{s,1}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{H}_2}{2 \cdot RT}\right) \quad (3)$$

Эта формула относится к равновесию сплава со своим паром. Для перехода к равновесию поверхности сплава с водным раствором требуется учет энергии адсорбции H₂O на металле E_{Me-H_2O} для грани (111) чистых Ag, Cu и Au, точные величины которых недоступны в литературе. Однако с учетом, что влияние этой величины на обогащение x_1 в формуле (3) выразится в виде разности, например, E_{Cu-H_2O} и E_{Au-H_2O} , можно пренебречь этим влиянием, допуская, что различие между ними достаточно мало.

Результаты расчетов представлены на рисунке 1 (а, б) в виде графиков зависимостей x_{Au} от N_{Au} для модели идеального раствора, когда $\Delta \bar{H}_i = 0$ (кривые 1) и реального раствора (кривые 2). Для реальных растворов (Cu-Au сплавы) зависимость (рис. 1, а, кривая 2) довольно близка к экспериментальной (рис. 1(а), кривая 4), полученной Оже-анализом на тонких пленках сплавов Cu – Au после отжига при 300°C. На рисунке 1 нанесены также опытные зависимости скорости коррозии $i_c = f(N_{Au})$ (кривые 3) в обеих системах сплавов в концентрированной HNO₃ при 85°C.

³ Pickering H. // J.Electrochem.Soc. 1968. V.115. N2. P.143-147

Из сравнения кривых 2 и 3 (рис.1) для Ag,Au- Cu,Au- сплавов следует, что возрастанию степени равновесного обогащения сплавов золотом x_{Au} соответствует снижение скорости их коррозии i_k . Обращает на себя внимание, что составы Ag,Au – и Cu,Au –сплавов, при которых их скорость коррозии падает до нуля, почти совпадает со 100% обогащением их поверхности золотом. В этом случае анодное поведение сплава Cu-Au с концентрацией золота $0.4 \div 0.5$ будет практически идентично анодному поведению чистого золота.

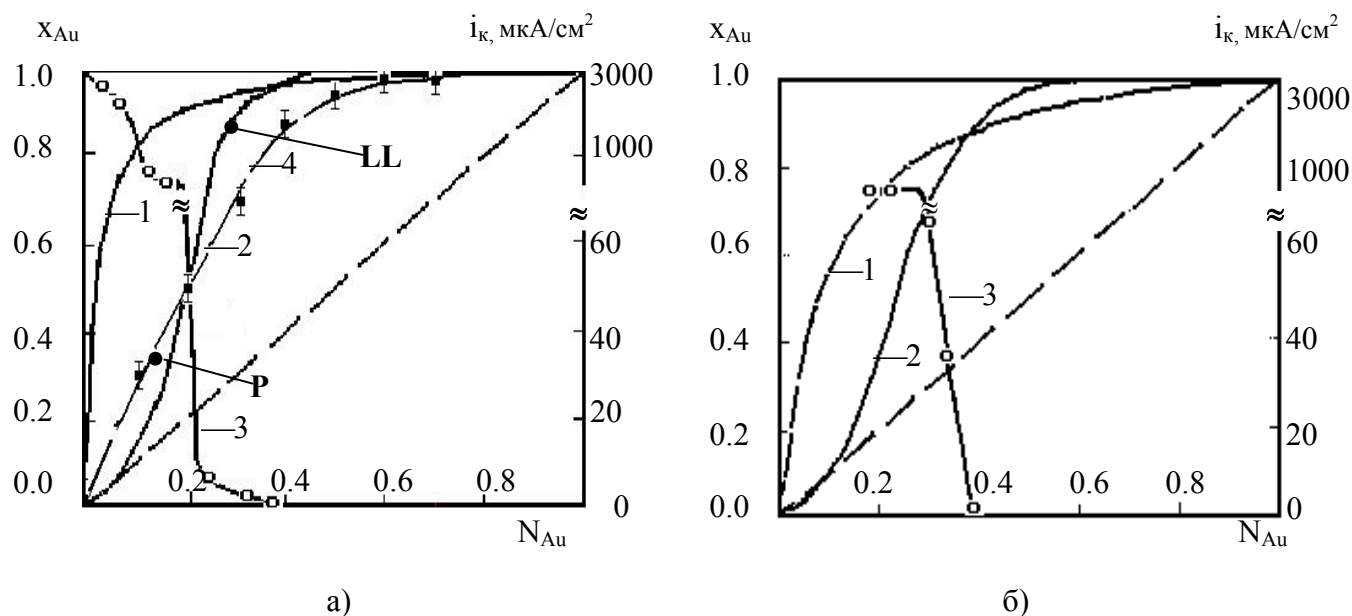


Рис. 1. Зависимость мольной доли золота x_{Au} в поверхностном слое сплавов Cu -Au (а) и Ag -Au (б) от его содержания в объеме N_{Au} , рассчитанная по модели идеального (1) и реального (2) твердого раствора в сопоставлении с опытными зависимостями скорости коррозии (3) этих сплавов от состава в концентрированной HNO_3 при $85^\circ C$. Кривая 4 - результат Оже-анализа поверхности напыленных пленок Cu,Au- сплавов, отожженных при $300^\circ C$ (литературные данные).

Возникает ряд вопросов, относящихся к установленной корреляции между равновесным поверхностным обогащением и реальным коррозионно-электрохимическим поведением сплавов в агрессивной среде и, прежде всего, вопрос, как соотносятся между собой реальная и равновесная концентрации Au на поверхности сплавов. Пикеринг, изучая анодное растворение Cu,Au – сплавов в H_2SO_4 при комнатной температуре, установил методом дифракционного рентгеновского анализа, что обогащение сплавов золотом протекает во времени. Однако даже длительное ($80 \div 400$ мин) растворение сплавов, содержащих 3, 5 и 10 ат.% Au (см. рис. 1(а), точка P), не позволило получить на их поверхности слой чистого Au, а образование почти чистого слоя Au наблюдалось только при растворении сплавов более богатых золотом (22 ат. % Au). Применяя Оже (AES)-анализ, Лорент и Ландольт показали, что в процессе СР сплава с 30 ат.% Au (в растворе LiCl) происходит постепенный рост концентрации Au по глубине ПС, достигающий 80 ат.% Au (см. рис. 1(а), точка LL) вблизи поверхности сплава после его длительного растворения в течение 10^4 с.

В свете проведенного термодинамического расчета эти результаты можно трактовать таким образом, что в процессе СР Cu,Au – сплавов их обогащение золотом возрастает со временем, но имеет свой предел, зависящий от содержания Au в объеме, и это предельное обогащение поверхности сплава золотом следует понимать как его равновесную концентрацию на поверхности сплава. Тем самым мы возвращаемся к исходной идее Таммана, объясняющей повышение коррозионной стойкости золотосодержащих сплавов обогащением их поверхности золотом (у Таммана – за счет образования сверхструктур), но теперь определяем причину этого обогащения более высокой термодинамической активностью Au на поверхности сплава.

При этом следует заметить, что процесс реализации поверхностного обогащения при комнатной температуре кинетически затруднен. Однако в случае селективного растворения сплава создаются условия для высокой скорости диффузионного обмена атомами компонентов сплава между ПС и объемом сплава согласно механизму Пикеринга и Вагнера⁴ вследствие значительного увеличения концентрации вакансий $N_{v(s)}$ в поверхностном слое сплава. Однако, для того, чтобы поверхность сплава обогащалась металлом с меньшей величиной ΔG_s^0 , необходимо дополнительное термодинамическое условие – большее электрохимическое благородство (более положительный электродный потенциал) этого металла в сплаве. Несовпадение этих двух условий, например, для сплавов Cu-Me (Me – Zn, Al, Sn, In), несмотря на склонность Zn, Al, Sn и In (согласно расчету поверхностной энергии Гиббса, было получено, что для этих сплавов термодинамика определяет обогащение поверхности легирующим элементом) к их поверхностному обогащению меди, может привести к полному обеднению поверхности медных сплавов этими металлами. Глубинная причина различия этих двух условий состоит в том, что процессы обогащения поверхности атомами и их ионизации являются в первом приближении энергетически независимыми: первый связан с энергией разрыва атомных связей, второй – с энергией ионизации атомов.

Глава 4. Анализ и термодинамический расчет критического потенциала при селективном растворении сплавов систем Cu-Au и Ag-Au.

Как было показано в предыдущей главе, при концентрации золота в объеме $N_{Au}=0.4-0.5$ (мольные доли) для обеих систем их поверхность в результате взаимодействия с электролитически проводящей средой покрывается слоем практически чистого золота $x_{Au} \approx 1$, что обуславливает существование в этой области концентрационной границы коррозионной стойкости. При этом следует заметить, что резкое падение скорости коррозии наблюдается при концентрации золота $N_{Au} \approx 0.2$. Наличие скачка коррозионной стойкости в этой области концентраций было объяснено Маршаковым с сотр.⁵, на основе критического потенциала, при котором происходит изменение морфологии поверхностного слоя, сопровождающееся его

⁴ Pickering H. Wagner G. // J.Electrochem.Soc. 1967. V.114. N7. P.698

⁵ Анохина И.В., Введенский А.В., Маршаков И.К. //Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 179.

растрескиванием и резким увеличением истинной поверхности электрода. В качестве критерия устойчивости было дано сравнение потенциалов коррозии и критического. Если $E_{кор} < E_c$, то сплав будет коррозионностоек в данной среде. Однако до сих пор природа потенциала E_c остается неясной.

В данной работе предложена термодинамическая трактовка критического потенциала. Основанием для этой гипотезы является независимость величины критического потенциала от времени СР после предварительного растворения при потенциалах $< E_c$ ⁶. При этом следует заметить, что величина потенциала E_c зависит от таких факторов, как состав сплава, состав среды, немного зависит от скорости вращения электрода, а контролирующей стадией СР при потенциалах $> E_c$ также является твердофазная диффузия.

Для анализа возможных механизмов изменения морфологии поверхности при потенциалах $> E_c$ воспользуемся гипотезой Пикеринга и Бирна, согласно которой концентрация вакансий увеличивается с ростом потенциала, и при превышении концентрации вакансий некоторой критической величины $N_{v(s)}^c$ будет происходить коалесценция вакансий с образованием пустот, которые приведут к заглублению поверхности. В дальнейшем зависимость коэффициента диффузии и соответственно величины концентрации вакансий от электродного потенциала была получена экспериментально⁷. В рамках ВТМ эта зависимость была теоретически выведена Андреевым⁸

$$\partial(\Delta G_s) = \Delta G_s(E) - \Delta G_s(E_N) = -\frac{nF}{r}(E - E_N), \quad (4)$$

где поверхностная энергия Гиббса ΔG_s связана с концентрацией поверхностных вакансий посредством основного уравнения ВТМ

$$N_{v(s)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{RT}\right). \quad (5)$$

Влияние высокой концентрации вакансий, достигающей величины порядка 10^{-2} состоит в увеличении диффузионной подвижности атомов $D = D_v \cdot N_{v(s)}$ в поверхностном слое и, соответственно, снижении кинетических ограничений процесса заглубления поверхности.

Обращает на себя внимание линейная зависимость поверхностной энергии от величины электродного потенциала в уравнении (4). С одной стороны, исходя из уравнения Липпмана $d\sigma = -qdE$, для идеально-поляризуемого электрода с учетом $q = C_{дэс} \cdot E$ теория электрокапиллярности дает параболическую зависимость поверхностного натяжения от величины электродного потенциала. В этом случае энергия расходуется на зарядку двойного

⁶ Pickering H.W. Birne P.J. // J.Electrochem.Soc. 1971. V.118. №2. P. 209.

⁷ Вязовикина Н.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. – 1979. – Т. 15. - № 6. – С. 656.

⁸ Andreev Yu.Ya. // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 2627.

электрического слоя. При этом зарядение поверхности твердого электрода сопровождается по Гохштейну возникновением деформации электрода, когда сохраняется различие между поверхностным натяжением γ и работой образования поверхности σ (удельная поверхностная энергия Гиббса ΔG_s).

Другой случай – использование идеально-неполяризуемого электрода. В этом случае энергия будет затрачиваться на фарадеевский процесс. Учитывая, что для 1 моля металла $qA = nF$ и $dG_s = Ad\sigma$, используя уравнение Липпмана, получим линейную зависимость поверхностной энергии от электродного потенциала $dG_s = -nF dE$, которое с учетом релаксации энергии образования вакансии в кристаллической решетке после интегрирования в пределах E_N до E может быть преобразовано в уравнение (4).

Поскольку электроды Ag/Ag^+ и Cu/Cu^{2+} относятся к малополяризуемым электродам, то для СР сплавов систем Cu-Au и Ag-Au можно применить модель идеально-неполяризуемого электрода. В этом случае уравнение (4) с учетом приближений для таких электродов должно быть записано как

$$\Delta G_s(E) - \Delta G_s(E_N) \approx -\frac{nF}{r}(E - E_N) \quad (6)$$

Проблемой является определение зависимости величины критического потенциала от состава сплава. Она решалась поэтапно следующим образом. Запишем уравнение зависимости поверхностной энергии Гиббса сплава от величины электродного потенциала согласно формуле Андреева⁸, выведенной для чистого металла, применительно к сплаву.

$$\Delta G_{s,a}(E) - \Delta G_{s,a}(E_{N,a}) = -\frac{n_a F}{r_a}(E - E_{N,a}), \quad (7)$$

где $E_{N,a}$ - потенциал нулевого заряда сплава, r_a - коэффициент релаксации энергии атомных связей при образовании вакансий в сплаве. $\Delta G_{s,a}(E_{N,a})$ - поверхностная энергия Гиббса сплава при потенциале нулевого заряда.

Зависимость поверхностной энергии Гиббса сплава Au-Me(Cu,Ag) от состава сплава можно определить исходя из формулы (3) как

$$\Delta G_{s,a} = \Delta G_{s,Au}^0 + RT \ln \left(\frac{x_{Au}}{N_{Au}} \right) - \frac{\Delta \bar{H}_{Au}}{2} = \Delta G_{s,Me}^0 + RT \ln \left(\frac{x_{Me}}{N_{Me}} \right) - \frac{\Delta \bar{H}_{Me}}{2}. \quad (8)$$

Величина n_a будет определяться исходя из поверхностной концентрации компонентов сплава и их максимальной валентности согласно

$$n_a = n_{Me} \cdot x_{Me} + n_{Au} \cdot x_{Au}, \quad (9)$$

Для определения величины r_a воспользуемся корреляцией между величинами r_{Me} и координационным числом адатома на поверхности z_{ad} . Для золота $r_{Au} = 4.19$, что соответствует

ориентации поверхности (100) вследствие высокотемпературной реконструкции поверхности (фасетирование). Использование этого значения приведет к существенной ошибке, поскольку при низких температурах для золота наиболее энергетически выгодной является поверхностная грань (111). Для сплава Cu-Au из экспериментальных данных известно, что при их СР поверхность образована плоскостями с преимущественной ориентацией (111). Тем самым, можно произвести замену величины r_a на $z_{ad} = 3$.

На основе взаимосвязи потенциала нулевого заряда грани кристалла с ее поверхностной энергией⁹ было выведено уравнение зависимости $E_{N,a}$ от состава сплава через ее парциальные величины

$$\bar{E}_{N,Cu} = E_{N,Cu}^0 + \left[-RT \ln \left(\frac{x_{Cu}}{N_{Cu}} \right) + \frac{\Delta \bar{H}_{Cu}}{2} \right] \frac{3}{n_{Cu}F}. \quad (10)$$

$$\bar{E}_{N,Au} = E_{N,Au}^0 + \left[-RT \ln \left(\frac{x_{Au}}{N_{Au}} \right) + \frac{\Delta \bar{H}_{Au}}{2} \right] \frac{3}{n_{Au}F}. \quad (11)$$

$$E_{N,a} = x_{Cu} \cdot \bar{E}_{N,Cu} + x_{Au} \cdot \bar{E}_{N,Au}. \quad (12)$$

Согласно уравнениям (10)-(12) был проведен расчет $\bar{E}_{N,Cu}$, $\bar{E}_{N,Au}$ и $E_{N,a}$ как функции содержания N_{Au} для сплавов Cu-Au и по такой же схеме для сплавов Ag-Au (рис. 2 (а) и (б) соответственно). Численные значения E_N чистых Ag, Cu и Au были взяты из литературы для грани (111) (В): $E_{N,Ag} = -0.46$, $E_{N,Au} = 0.58$ и $E_{N,Cu} = -0.33$.

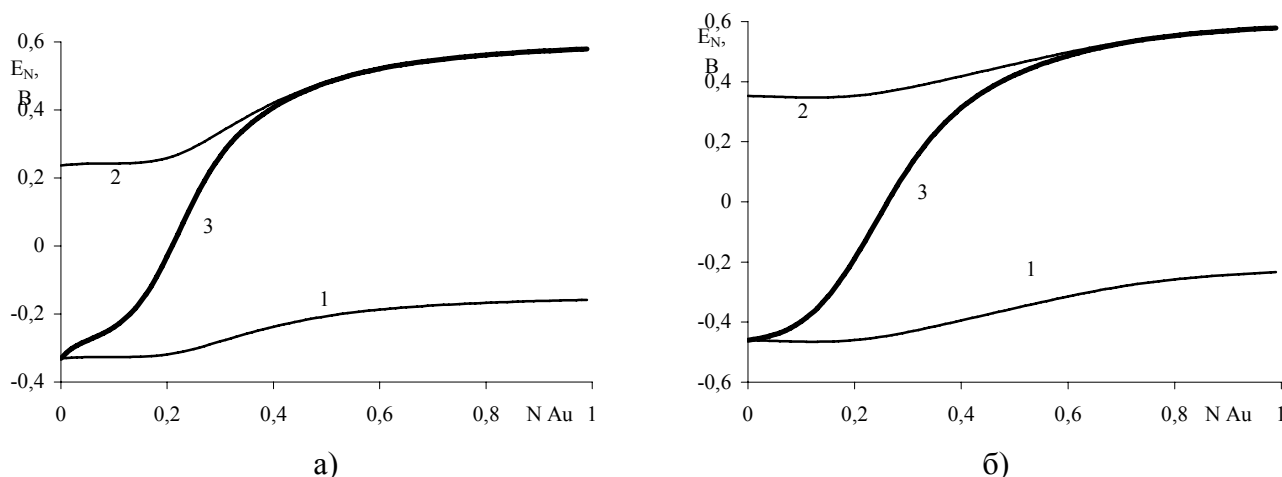


Рис. 2. Расчет потенциалов нулевого заряда как функции от состава для сплавов системы а) Cu-Au и б) Ag-Au; 1 – парциальная величина $\bar{E}_{N,Me}$ (Me – Cu, Ag); 2 – парциальная величина $\bar{E}_{N,Au}$; 3 – интегральная величина $E_{N,a}$

Согласно рисунку 2, рассчитанные потенциалы нулевого заряда сплавов лежат между значениями потенциалов чистых металлов, а сам характер зависимости подобен экспериментальным зависимостям, полученным для амальгам таллия и индия¹⁰.

⁹ Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 98.

Зависимость концентрации вакансий в ПС от величины потенциала можно определить из уравнения (7) с подстановкой базового уравнения ВТМ (5) как:

$$N_{v(s),a}(E) = N_{v(s),a}^* \exp\left(\frac{n_a F(E - E_{N,a})}{r_a \cdot RT}\right), \quad (13)$$

где величина $N_{v(s),a}^*$ - концентрация вакансий в ПС при потенциале нулевого заряда, определяемая из уравнений (5) и (8). Тогда зависимость коэффициента диффузии атомов сплава от величины потенциала, используя известное соотношение $D = D_v \cdot N_v$, из (13) можно записать как:

$$\ln D(E) = \ln D_v + \ln N_{v(s),a}^* + \frac{n_a F(E - E_{N,a})}{r_a \cdot RT}. \quad (14)$$

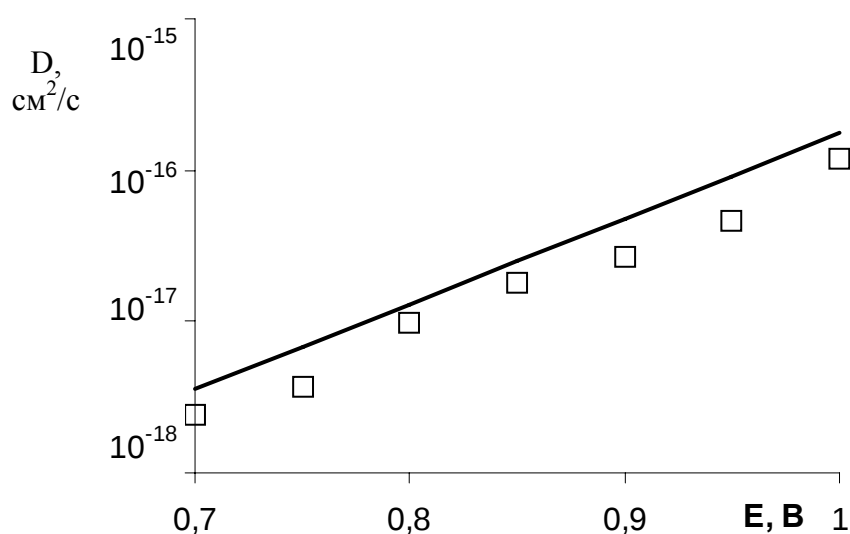


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии **D** от потенциала **E** при селективном растворении сплава Ag15Au; □ – экспериментальные данные⁷.

По формуле (14) рассчитали зависимость lgD-E для сплава Ag15Au, чтобы сопоставить с известной опытной зависимостью (рис.3). Как видно, между теоретическим расчетом и экспериментальными данными имеется удовлетворительное согласие. Этим подтверждается не только зависимость коэффициента диффузии от величины электродного потенциала согласно (14), но и метод расчета величины потенциала нулевого заряда сплава Ag15Au.

Далее рассчитали концентрацию вакансий в ПС ряда сплавов при критических потенциалах. Подставляя в уравнение (13) значение критического потенциала E_c , получили выражение для расчета критической концентрации вакансий $N_{v(s)}^c$.

$$N_{v(s)}^c = N_{v(s),a}^* \exp\left(\frac{n_a F(E_c - E_{N,a})}{r_a RT}\right) \quad (15)$$

¹⁰ Перкинс Р., Андерсен Т. Потенциалы нулевого заряда. // Современные проблемы электрохимии М.:Мир 1965. с. 287.

Термодинамический расчет критической концентрации вакансий в ПС сплавов систем Cu-Au и Ag-Au при T=298 К.

Сплав	E_c, B	E_N, B	$N_{v(s)}^*$	$N_{v(s)}^c$
Ag5Au	0.81 ¹¹	-0.442	$1.816 \cdot 10^{-9}$	0.013
Ag10Au	0.85 ¹¹	-0.398	$1.765 \cdot 10^{-9}$	0.013
Ag20Au	1.07 ¹¹	-0.188	$1.890 \cdot 10^{-9}$	0.012
Ag30Au	1.18 ¹¹	0.109	$2.671 \cdot 10^{-9}$	0.002
Cu13Au	0.59 ⁶	-0.2	$4.57 \cdot 10^{-10}$	0.038
Cu18Au	0.81 ⁶	-0.09	$5.08 \cdot 10^{-10}$	0.065
Cu25Au	1.0 ⁶	0.133	$8.39 \cdot 10^{-10}$	0.001

Рассчитанные величины критических концентраций вакансий для сплавов Cu-Au и Ag-Au представлены в табл. 1. При выборе величин E_c для использования в этих расчетах брали наиболее надежные данные для Cu-Au⁶ и Ag-Au¹¹ сплавов. Согласно табл. 1, концентрация вакансий при критическом потенциале имеет значение порядка 10^{-2} . Рассмотрим причины столь высокой равновесной концентрации вакансий в ПС сплавов. Считается, что мерой прочности межатомных связей в объеме кристалла является концентрация вакансий 10^{-4} при предплавильной температуре. Вместе с тем, согласно расчетам в рамках ВТМ¹, концентрация вакансий в ПС чистых ГЦК-металлов при той же температуре оказывается намного выше - 10^{-2} . Тот же самый порядок $N_{v(s)} \approx 10^{-2}$ получен расчетом для ПС чистых Ag, Cu и Au в растворе электролитов при стандартных потенциалах¹². Этот результат можно объяснить тем, что независимо от пути процесса (будь это термическая – при плавлении, или электрохимическая декристаллизация) достигается одинаковое термодинамическое состояние ПС металла с критически низкой величиной поверхностной энергии Гиббса и с максимальной концентрацией поверхностных вакансий. Исходя из этого, можно считать, что критическая концентрация вакансий, приводящая к изменению морфологии поверхности сплава, имеет такой же порядок $N_{v(s)}^c \approx 10^{-2}$. Важно то, что термодинамическая модель предполагает обратимость процесса образования вакансий в докритической области потенциалов. Действительно, после прекращения анодной поляризации поверхностный слой сплавов Ag-Au стремится релаксировать в исходное состояние¹³.

Приведенная методика расчета критического потенциала позволяет объяснить зависимость его величины и от других факторов, к примеру, от концентрации и состава

¹¹ Козадеров О.А., Королева О.А. Тезисы докладов I Всероссийская конференция “ФАГРАН-2004”, Воронеж, 2004 г. с. 85-88.

¹² Андреев Ю.Я. // Защита металлов 2007. т. 43 № 1. с. 18

¹³ Анохина И.В., Введенский А.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1989. т. 25. № 1. с. 13.

электролита через зависимость потенциалов нулевого заряда от концентрации ионов, обладающих свойством специфической адсорбции.

Глава 5. Изучение селективного растворения сплавов в системе Cu-Al (твердые растворы)

Согласно ур. (1) для сплавов можно было бы ожидать обогащение поверхности алюминием, т.к. $\Delta G_{s,Al}^0 \ll \Delta G_{s,Cu}^0$. Однако, при СР этих сплавов в щелочном растворе растворяется преимущественно Al. Можно предположить, что для обогащения поверхности сплава металлом с меньшей поверхностной энергией необходимо дополнительное условие – более положительный электродный потенциал этого металла в сплаве. Несовпадение этих двух условий, например для сплавов Cu-Me (Al, Zn, Sn), несмотря на склонность Al, Zn и Sn к их поверхностному обогащению меди, может привести к полному обеднению поверхности сплава именно этими металлами. Глубинная причина различия этих двух условий состоит в том, что процессы обогащения поверхности атомами и их ионизации являются в первом приближении энергетически независимыми: первый связан с энергией разрыва атомных связей, а второй – с энергией ионизации атомов.

В этом случае модель предельной степени обогащения поверхности сплава компонентом с меньшей поверхностной энергией, которая оправдывает себя в системах Cu-Au и Ag-Au и тем самым определяет границы (области) их коррозионной стойкости, для сплавов, содержащих электроотрицательные металлы с меньшей поверхностной энергией, не может выполняться. Для таких сплавов (твердые растворы) нельзя ожидать границ существования коррозионной стойкости, связанных с термодинамикой обогащения поверхности (могут быть другие причины, например, пассивация).

В этой части работы внимание сосредоточено на роль вакансий в кинетике СР этих сплавов и на возможностях расчета скорости СР, контролируемой диффузией в сплаве. Изучение селективного растворения алюминия из сплавов Cu-Al проводили электрохимическими методами: хроноамперометрия (ХАМ), хронопотенциометрия (ХПМ) и вольтамперометрия (ВАМ). В качестве модельного раствора для исследования был выбран 1 М NaOH. В этом растворе алюминий находится в активном состоянии; потенциал чистого алюминия $E_{кор} = -1.5$ В. Потенциал сплавов лежит между значениями потенциалов чистых компонентов (для меди $E_{кор} = -0.1$ В) и равен $E_{кор} = -0.29$ В. При снятии анодной поляризационной кривой (АПК) на исследуемых сплавах и меди было получено, что в области потенциалов от -0.29 до -0.1 В для сплавов существует пик анодного активирования вследствие селективного растворения алюминия. Величина пиковой плотности тока увеличивается с ростом концентрации алюминия; при повторном проходе данный пик не обнаруживается вследствие СР алюминия из сплава. Поляризационная кривая для Cu при данных значениях потенциалов соответствует катодной

области. Исходя из результатов АПК были установлены условия для исследования СР электрохимическими методами.

При использовании метода ВАМ было обнаружено, что пиковая плотность тока зависит от скорости развертки потенциала. Полученные данные спрямляли в координатах $i - \sqrt{V}$, и используя уравнение Ренлдса – Шевчика, по тангенсу угла наклона определяли коэффициенты диффузии. Данные приведены в табл. 2.

Гальваностатическим методом были получены зависимости потенциала от времени (ХПМ). При этом происходило смещение потенциала от значений, соответствующих потенциалу сплава до значений потенциала меди. По величине переходного времени рассчитывали коэффициент диффузии. Критерием диффузионного контроля в данном методе является постоянство величины $i^2 \tau$. Однако в отличие от методов исследования диффузии в жидкой фазе D_{Al} является функцией от потенциала, что и обуславливало невыполнение критерия $i^2 \tau = const$. Данные по коэффициенту диффузии, рассчитанные по уравнению Санда для различных сплавов, приведены в табл. 2.

Для проверки адекватности применения данного метода образец сплава Cu6Al после проведения испытаний (было выбрано малое значение тока для увеличения длительности экспериментов ~2 часа) исследован методом ВИС с ионным травлением. Была обнаружена повышенная интенсивность меди в поверхностных слоях, что соответствовало обеднению алюминием. Из значения глубины диффузионной зоны получили коэффициент диффузии алюминия $D_{Al} = 0.58 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Согласно данным ХПМ $D_{Al} = 1.55 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Удовлетворительная близость этих величин доказывает применимость метода ХПМ для исследования СР алюминия.

Экспериментальные данные, полученные методом ХАМ аппроксимировали линейной зависимостью в координатах $i - t^{0.5}$. Кривая в этих координатах не “спрямляется” на начальном участке; при этом спрямляли второй, более продолжительный участок кривой, считая, что ему будет соответствовать диффузионная стадия растворения. Значения коэффициента диффузии получали с использованием уравнения Коттрелла. Зависимость величины D_{Al} от состава сплава приведена в табл. 2.

Таблица 2.

Значения коэффициентов диффузии алюминия при СР сплавов системы Cu-Al в зависимости от состава сплава, полученные различными методами

Метод	N_{Al} , ат. %	3.3	6.12	11.14	14.82	18.1
ВАМ	$D_{Al} \cdot 10^{13}$ $\text{см}^2/\text{с}$	0.41±0.12	1.04±0.21	1.53±0.45	3.56±1.13	3.88±1.1
ХПМ		0.87±0.24	0.58±0.27	3.25±0.97	5.28±1.52	6.91±2.1
ХАМ		2.17±0.64	3.8±0.37	5.73±0.91	6.56±1.02	-

Проводили также совместное исследование СР методами ХАМ и ВИМС с ионным травлением. Значения коэффициентов диффузии, полученные двумя различными методами, составили $2.03 \cdot 10^{-13}$ и $2.22 \cdot 10^{-13}$ см²/с для методов ХАМ и ВИМС соответственно. Как видно, здесь имеется почти полное совпадение величин D_{Al} , что характеризует адекватность применения метода ХАМ.

Согласно данным таблицы 2, значения D_{Al} , полученные различными методами, имеют один порядок $D_{Al} \approx 10^{-13}$ см²/с. Наибольшие значения были получены при использовании метода ХАМ. Это объясняется зависимостью коэффициента диффузии от потенциала. В таблицу 2 заносили средние значения, полученные методами ХПМ и ВАМ. Для метода ХАМ использовали максимальные значения при потенциале $E = -0.16$ В.

Зависимость величины D_{Al} от потенциала представлена на рис. 4(а). В соответствии с этими данными, зависимость линейризуется в полулогарифмических координатах. Если зависимость подчиняется уравнению (14), приведенному в предыдущей главе, то угол наклона зависимости можно оценить как $nF/r_{Al}RT = 4.42$. Полученное экспериментальное значение угла наклона составило величину 4.15, что неплохо совпадает с рассчитанным значением.

Для анализа опытной зависимости коэффициента диффузии D_{Al} при СР от состава сплава (рис. 4(б)), рассчитали также максимально возможную величину D_{Al} при $Al \rightarrow 0$ (чистая Cu). Максимально возможную величину концентрации вакансий в ПС определяли согласно базовому уравнению ВТМ при предплавильной температуре. Она составила величину $N_{v(s),Cu}^{\max} = 2.1 \cdot 10^{-2}$. Отсюда по известной величине $D_v = 6.8 \cdot 10^{-12}$ см²/с коэффициент диффузии D_{Al} будет равен $1.47 \cdot 10^{-13}$ см²/с. Это значение нанесено на рис. 4(б) вместе с данными по зависимости величины D_{Al} от состава сплава, полученными методом ХАМ. Как видно (рис. 4(б)), рассчитанная величина коэффициента диффузии $D_{Al \rightarrow 0}$ находится на одной прямой, соответствующей экспериментально полученной зависимости. Это позволяет трактовать природу коэффициента диффузии алюминия D_{Al} при СР сплава Cu-Al как связанную с термодинамикой ПС сплава. В целом, исходя из результатов изучения зависимости $\ln D$ -E для сплавов Cu-Al (рис. 4,а), эта зависимость подчиняется формуле (14), в которой учитывается влияние на величину D как термодинамических факторов (потенциала E_N , равновесной концентрации вакансий в ПС сплава $N_{v(s)}^*$ при E_N и энергии релаксации решетки при образовании вакансии), так и кинетического фактора – коэффициента диффузии вакансий D_v .

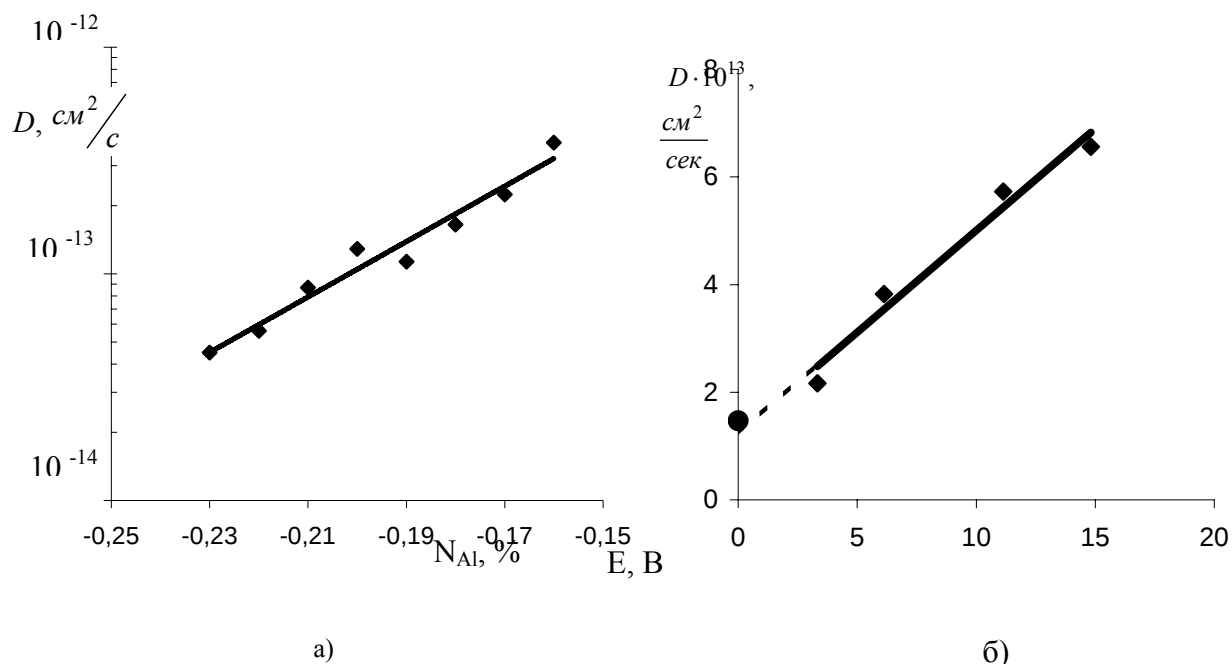


Рис. 4. Зависимость D_{Al} при хроноамперометрическом исследовании от а) величины электродного потенциала (сплав Cu-6,12Al); б) состава сплава (◆ - опыт; ● - расчет).

Глава 6. Расчет поверхностной энергии гиббса и равновесной концентрации вакансий в поверхностном слое оцк – металлов.

В этой главе развивается вакансионная термодинамическая модель поверхностного слоя (ПС), изложенная ранее применительно к ГЦК – металлам. Рассмотрен термодинамический цикл перехода атома из объема в кинк-положение, и далее в состояние адатома. Отсюда выведена формула для расчета поверхностной энергии Гиббса в ОЦК- кристалле

$$\Delta G_s = z_{ads} \frac{\Delta H_{v(b)}^f}{4} - T\Delta S_s, \quad (18)$$

где z_{ads} - координационное число адатома на поверхности. Для наиболее плотноупакованной грани в ОЦК- кристалле (110) $z_{ads} = 2$. Отсюда следует такая же формула, как для ГЦК- кристалла $\Delta G_s = \Delta H_{v(b)}^f / 2 - T\Delta S_s$.

Для предплавленного состояния ($T = T_m$), для которого данные по поверхностной энергии Гиббса могут быть вычислены из данных по поверхностному натяжению, был проведен расчет средней величины координационного числа адатома согласно

$$z'_{ads} = 4 \frac{\Delta G_{s(l)} + L_m}{\Delta H_{v(b)}^f} \quad (19)$$

Результаты расчета согласно (19) для металлов Nb, Mo, Ta и W дают величины $z'_{ads} = 2.27, 2.33, 1.71$ и 1.95 соответственно, что близко к теоретическому значению $z_{ads} = 2$, которое соответствует наиболее термодинамически выгодной ориентацией граней поверхности – (110) для ОЦК- кристалла.

Исходя из базового уравнения ВТМ (5), были рассчитаны величины концентрации вакансий при температуре плавления $N_{v(s)}^{\max}$. Их можно определить как пороговую концентрацию вакансий, выше которой кристаллическая структура поверхностного слоя этих металлов разрушается. Она имеет аналог в виде пороговой концентрации вакансий в объеме металла с величиной порядка 10^{-4} , предшествующей температуре плавления металла. Данные представлены на рис. 5. Там же представлены данные для ГЦК-металлов. Как видно, максимальная величина концентрации вакансий в ПС $N_{v(s)}^{\max}$ имеет порядок значений 10^{-2} .

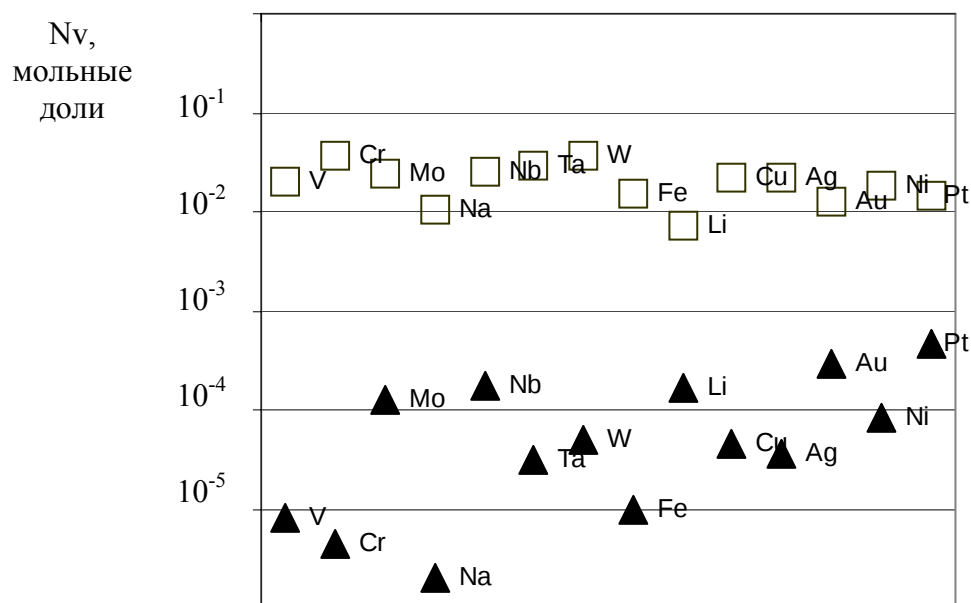


Рис. 5. Концентрация вакансий в поверхностном слое ($\square$) и в объеме ($\blacktriangle$) при предплавиной температуре для ОЦК- и ГЦК¹-металлов.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод термодинамического расчета обогащения поверхностного слоя (ПС) бинарных сплавов компонентом с меньшей поверхностной энергией. На примере СР сплавов Cu-Au и Ag-Au показано, что при обогащении ПС сплавов более коррозионно-стойким компонентом его концентрация определяет границы коррозионной стойкости сплава. В случае селективного растворения (СР) сплавов Cu-Al наиболее вероятное обогащение алюминием не реализуется в щелочном растворе из-за низкой коррозионной стойкости Al в этих условиях.
2. Применительно к СР сплавов развита вакансионная термодинамическая модель (ВТМ) ПС, в которой получена зависимость концентрации вакансий в ПС $N_{v(s)}$ от электродного потенциала E и потенциала нулевого заряда (п.н.з.) сплава. Предложен метод расчета п.н.з. сплавов Cu-Au и Ag-Au для грани (111) ГЦК-структуры с использованием известных величин п.н.з. чистых Cu, Ag и Au.

3. На основе использования зависимости $N_{v(s)}$ от E разработан метод расчета критического потенциала E_c сплавов Cu-Au и Ag-Au. Показано, что величина E_c соответствует максимуму $N_{v(s)}^{\max} \cong 10^{-2}$, при котором происходит резкое возрастание тока СР по Ag или Cu за счет ускорения твердофазной диффузии.
4. По данным электрохимических и физических методов изучения СР сплавов Cu-Al установлено, что коэффициент диффузии D_{Al} зависит от потенциала и состава сплава и имеет порядок $D_{Al} \cong 10^{-13}$. Из соотношения $D_{Al} = D_v \cdot N_{v(s)}$ по известной величине D_v получено, что $N_{v(s)} \cong 10^{-2}$.
5. Величину концентрации вакансий в ПС $N_{v(s)} \cong 10^{-2}$, полученную в расчетах при СР Cu-Au, Ag-Au и Cu-Al сплавов предлагается рассматривать в качестве пороговой, при которой происходят необратимые изменения состава, морфологии и структуры. С этим согласуются ранее проведенные расчеты, которые показывают, что пороговая величина концентрации вакансий $N_{v(s)} \cong 10^{-2}$ в чистых ГЦК-металлах может быть достигнута как при анодной, так и при термической (плавление) декристаллизации поверхности металла. В диссертации показана применимость ВТМ поверхностного слоя к ОЦК-металлам. Концентрация вакансий в этих металлах, рассчитанная исходя из модели поверхностного плавления, имеет тот же порядок 10^{-2} , что и для ГЦК-металлов.
6. Разработанные методы расчета СР Cu-Au, Ag-Au и Cu-Al сплавов могут быть использованы для оценки результатов электрохимических и коррозионных испытаний других сплавов, находящихся в активном состоянии.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. Кутырев А.Е., Андреев Ю.Я., Самаричев С.В., Муравьева И.В. – Термодинамический расчет поверхностной энергии и склонности медных сплавов к селективной коррозии. // III Международном конгрессе «Защита-98», Москва, 8-11 июня 1998г. Тезисы докладов.
2. Yu.Ya. Andreev, A.E. Kuttyrev and S.V. Samarichev – A relation between surface Gibbs energy of copper alloys and the surface self – diffusion coefficient of alloying metal. // Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (посвященной столетию со дня рождения П.А. Ребиндера) Москва 1999г. Тезисы докладов.
3. Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е. – Термодинамический расчет обогащения поверхности Ag, Au – сплавов атомами Au и вакансиями. // VII Международный Фрумкинский симпозиум. Москва, 1999г. Тезисы докладов.

4. Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е. – Термодинамический расчет предельного обогащения поверхности сплавов в системах Ag-Au и Cu-Au в процессе их коррозии. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2000, № 1, С. 59-62.
5. Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е. – Термодинамический расчет обогащения поверхностного слоя бинарных медных сплавов легирующими компонентами и вакансиями. // Журнал физической химии, 2000, Т. 74, № 10, С. 1879-1884
6. Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е. – Расчет поверхностной энергии Гиббса и равновесной концентрации вакансий в поверхностном слое объемно-центрированных металлов. // Журнал физической химии, 2001, Т. 75, № 4, С. 689-694.
7. Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е. – Новое понимание правила Таммана для коррозии сплавов золота на основе термодинамического расчета // I Всероссийская конференция “ФАГРАН-2002”, Воронеж, 2002 г. Тезисы докладов.
8. Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е. – Термодинамический расчет обогащения поверхности Cu,Au- и Ag,Au- сплавов золотом применительно к их селективному растворению. // Защита металлов, 2004, Т. 40, № 3, с. 272.
9. Кутырев А.Е., Андреев Ю.Я. - Термодинамический расчет критических потенциалов селективного растворения сплавов в системах Ag-Au и Cu-Au.// Защита металлов, 2007, Т. 43, № 3, с