

УДК 620.193.013

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА И ВРЕМЕНИ НА РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ Sn-In, Sn-Zn И In-Zn С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВТОРОГО КОМПОНЕНТА В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

© 2000 г. В. В. Экилик, И. Ю. Скворцова

Ростовский государственный университет

Поступила в редакцию 25.09.97 г.

После переработки поступила 15.12.98 г.

С помощью потенциостатических измерений исследовано растворение легкоплавких сплавов с низким содержанием более отрицательного компонента в зависимости от времени и потенциала. Показано наличие нескольких временных интервалов реализации стационарных и нестационарных коэффициентов диффузии. Установлена зависимость основных характеристик растворения от потенциала, в том числе существование двух областей изменения стационарного коэффициента диффузии с ростом потенциала.

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию растворения легкоплавких сплавов [1–8], вопросы влияния потенциала и времени на твердофазную диффузию нуждаются в дополнительном рассмотрении.

водорода и растворения более положительного компонента. Экспериментальные линейные зависимости обрабатывали по методу наименьших квадратов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворение сплавов Sn-0.6In, Sn-0.6Zn и In-0.6Zn (цифра – содержание второго компонента, мол. %) исследовали потенциостатическим методом в деаэрированных очищенным аргонном растворах 1 М LiCl + 0.01 М HCl при 25°C. Измерения проводили в термостатированной ячейке с разделенными стеклянным фильтром катодным и анодным пространствами с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и регистратором В7-35. Потенциалы E приведены относительно нас.х.с.э. Скорость выделения водорода находили экстраполяцией тафелевого участка катодной поляризационной кривой на соответствующее значение E . Парциальные скорости растворения олова и индия определяли полярографически в 5 М HCl с ртутным капаящим электродом и анодом – донной ртутью на приборе Polarographik analyzer LP-9 с регистратором XY Recorder. Пробы насыщали очищенным аргонном. Потенциал изменяли линейно со скоростью 20 мВ/мин. Скорость растворения олова определяли также потенциометрическим методом с оловянным индикаторным электродом непосредственно в рабочей ячейке и фотоколориметрическим методом с фенилфлюороном при длине волны 520 нм на приборе ФЭК-60. Скорость растворения более отрицательного компонента бинарного сплава находили по известным значениям плотности внешнего тока, скоростей выделения

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворение сплавов, компоненты которых имеют существенно различные равновесные потенциалы, при низком содержании более отрицательного компонента $[A]_0$ характеризуется в начальные моменты времени τ замедленной стадией нестационарной твердофазной диффузии. Кинетическое уравнение, выражающее зависимость парциальной скорости j_A от τ , имеет вид [1]

$$j_A = n_A F [A]_0 \sqrt{D/\pi\tau} = k \sqrt{D/\tau}, \quad (1)$$

где n_A – количество электронов, отдаваемых компонентом А.

При независимости от τ коэффициента диффузии D $j_A, \tau^{1/2}$ -прямая должна экстраполироваться в начало координат, а $\lg j_A, \lg \tau$ -прямая иметь угловой коэффициент $p_j = -0.5$. Полученные хроноамперограммы имеют несколько линейных участков с разными p_j (рис. 1). Если p_j отличается от -0.5 , в $j_A, \tau^{1/2}$ -координатах получается кривая или прямая, которая не экстраполируется в начало координат. Обычно это связывается с изменением D во времени [2–5, 9]. Чтобы $\lg j_A, \lg \tau$ -прямая сохранялась при $D = f(\tau)$, необходима степенная зависимость D от τ :

$$D = D_0 (\tau/\tau_0)^{p_D}. \quad (2)$$

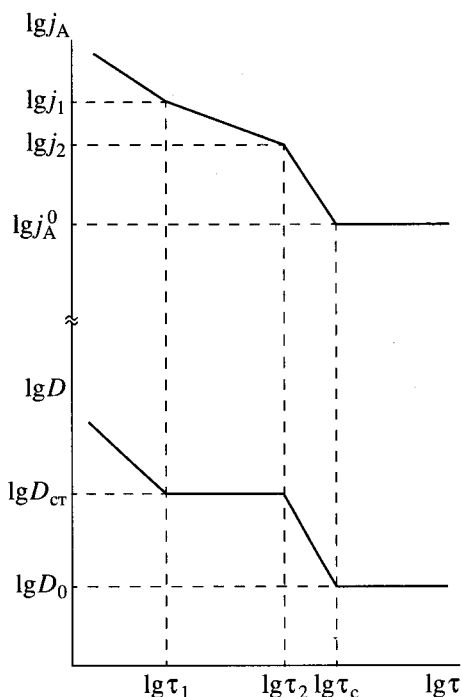


Рис. 1. Схематическая зависимость $\lg j_A$ и $\lg D$ от $\lg \tau$ при совместном растворении компонентов сплава. Пояснения в тексте.

Действительно, при подстановке (2) в (1) получаем

$$\lg(j_A/j_{A,0}) = p_j \lg(\tau/\tau_0), \quad (3)$$

где $j_{A,0} = k(D_0/\tau_0)^{0.5}$ и $p_j = (p_D - 1)/2$ – константы, τ_0 – произвольно выбранное в качестве стандартного время для исследованного интервала, которому отвечает значение D_0 , p_D – угловой коэффициент $\lg D, \lg \tau$ -прямой. Если $p_j > -0.5$, то $p_D > 0$ и D растет с τ ; при $p_j < -0.5$ $p_D < 0$ и D падает с τ . В соответствии с вышесказанным, если $p_j = -0.5$, то $p_D = 0$ и реализуются стационарные $D_{ст}$ при селективном нестационарном растворении сплава в интервале $\tau_1 < \tau < \tau_2$. Следующая область стационарных D отвечает равномерному растворению сплава при $j_A = j_A^0$ и $\tau > \tau_c$ (рис. 1). Значения j и τ , отвечающие изломам на $\lg j_A, \lg \tau$ -прямой, а также угловые коэффициенты $p_{j,1}$ ($\tau < \tau_1$), $p_{j,2}$ ($\tau_1 < \tau < \tau_2$), $p_{j,3}$ ($\tau_2 < \tau < \tau_c$) даны в табл. 1. Поскольку p_j и p_D зависят от E , природы и состава сплава, использование $\lg j_A, \lg \tau$ -шкалы по сравнению с j_A, τ^2 -шкалой упрощает сопоставление различных хроноамперограмм и расчеты D по уравнению (2) с учетом связи между константами $j_{A,0}$ и D_0 , а также p_j и p_D .

Из табл. 1 следует, что характеристические τ , за исключением периода селективного растворе-

ния τ_c , не зависят или несущественно зависят от E , причем природа сплава оказывает на их величину незначительное влияние. Наоборот, характеристические j более чувствительны к E и увеличиваются с ростом E .

Характер зависимости p_j от E определяется участком на анодной хроноамперограмме: с ростом E , $p_{j,1}$ уменьшаются, $p_{j,3}$ увеличиваются и $p_{j,2} = -0.5 \neq f(\tau)$. По данным корреляционного анализа уравнения, связывающие p_j и E , имеют вид

$$p_j = -0.5 + \alpha_{p_j}(E - E_0), \quad (4)$$

где E_0 – значение E , при котором $p_D = 0$; α_{p_j} , α_{p_D} – угловые коэффициенты соответственно p_j , E - и p_D , E -прямых.

При $E = E_0$ $p_j = -0.5$ и $p_D = 0$. С учетом связи p_j и p_D из (4) следует

$$p_D = \alpha_{p_D}(E - E_0), \quad (5)$$

причем $\alpha_{p_D} = \alpha_{p_j}$. Значения констант приведены в табл. 2.

При E_0 исчезает первый или второй излом на зависимости $\lg j_A$ от $\lg \tau$ (рис. 1). Одновременного исчезновения этих двух изломов не происходит, что обусловлено различием в величине и даже знаке констант уравнения (4), относящихся к p_1 и p_3 . Значения E_0 реально достигнуты во всех случаях, кроме $E_{0,3}$ сплавов Sn-0.6In и In-0.6Zn, так как при $E_{0,3}$ ожидаемое $\tau_2 > \tau_c$. На этих сплавах p_j только достигает значения -0.5 , когда $p_D = 0$. Напротив, на сплаве Sn-0.6Zn в исследованном интервале E имеет место изменение знака p_D при прохождении через E_0 .

В согласии с вышесказанным, при $\tau < \tau_1$ снижение D во времени при $E > E_0$ сменяется ростом D с τ при $E < E_0$, а при $\tau_c > \tau > \tau_2$ наблюдаются обратные эффекты (рис. 2).

С учетом вакансионного механизма твердофазной диффузии в литературе имеется несколько объяснений зависимости D от τ . Снижение D с ростом τ в начальные моменты времени связывается с падением концентрации неравновесных вакансий N_{\square} за счет уменьшения j_A и соответственно скорости их генерации, а также в результате взаимной диффузии обоих компонентов [1, 10]. При этом в легкоплавких сплавах N_{\square} в поверхностных слоях достигает равновесной величины в объеме сплава [4, 5]. Рост D при более высоких j объясняется увеличением шероховатости поверхности сплава [3]. Рассматривается также роль перераспределения массопотоков по структурным дефектам [9, 11]. В рамках доминирующего моновакансионного механизма диффузии в твердых растворах замещения рассмотрена модель неравновесной вакансионной подсистемы с конечной

Таблица 1. Зависимости характеристических τ и j , а также p_j и p_D от величины E и природы сплава

$-E, \text{В}$	$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2 \times 10^{-3}, \text{с}$	$\tau_c \times 10^{-3}, \text{с}$	$j_1, \text{А/М}^2$	$j_2, \text{А/М}^2$	$j_A^0, \text{А/М}^2$	$-p_{j,1}$	$-p_{j,3}$	$p_{D,1}$	$p_{D,3}$
Сплав Sn-0.6In										
0.520	–	2.1	–	–	0.021	–	0.50	1.81	0.0	–2.62
0.510	25	2.4	–	0.24	0.023	–	0.57	1.50	–0.14	–2.00
0.500	25	2.4	4.5	0.27	0.028	0.013	0.62	1.28	–0.24	–1.56
0.490	25	2.4	4.4	0.44	0.037	0.027	0.66	0.75	–0.32	–0.52
0.480	25	–	2.4	0.56	–	0.054	0.70	–	–0.40	–
0.470	25	–	1.4	0.82	–	0.112	0.78	–	–0.56	–
0.460	25	–	0.9	1.32	–	0.221	0.84	–	–0.68	–
0.450	25	–	0.4	2.10	–	0.569	0.95	–	–0.90	–
Сплав Sn-0.6Zn										
0.510	30	0.28	1.8	0.32	0.10	0.008	0.36	1.36	0.28	–1.72
0.500	30	0.28	1.8	0.38	0.12	0.020	0.38	1.08	0.24	–1.16
0.490	–	0.25	1.1	–	0.16	0.039	0.50	0.87	0.0	–0.74
0.480	20	–	1.0	0.68	–	0.092	0.67	0.50	–0.33	0.0
0.470	20	0.10	0.8	1.00	0.44	0.222	0.78	0.32	–0.56	0.36
0.460	20	0.06	0.5	1.22	0.71	0.426	0.88	0.21	–0.76	0.60
Сплав In-0.6Zn										
0.760	10	–	–	0.30	–	–	0.50	–	0.0	–
0.740	15	–	–	0.38	–	–	0.56	–	–0.12	–
0.700	15	–	–	0.43	–	–	0.66	–	–0.32	–
0.680	40	1.5	6.3	0.21	0.032	0.008	0.75	0.97	–0.50	–0.94
0.670	40	1.5	2.2	0.31	0.051	0.028	0.78	0.76	–0.56	–0.50
0.660	60	–	1.0	0.33	–	0.083	0.82	–	–0.64	–
0.655	60	–	0.5	0.42	–	0.158	0.83	–	–0.66	–
0.650	60	–	0.3	0.53	–	0.260	0.88	–	–0.76	–

Примечание. 1. Прочерки означают отсутствие соответствующих изломов на хроноамперограммах (рис. 1).

2. Различие в интервалах использованных E обусловлено значительной разницей равновесных потенциалов Sn и In. Расширение интервала E невозможно. Уменьшение E сплавов на основе Sn приводит к изменению характера зависимости D от E , что будет рассмотрено ниже. Увеличение E сплава In-0.6Zn выше -0.65 В меняет вид хроноамперограммы, а именно, вместо реализации стационарного j_A^0 наблюдается рост тока во времени. Это можно отнести за счет увеличения j_{In} , так как на чистом In имеет место тот же эффект.

скоростью стока вакансий [12]. В этом случае снижение D во времени связывается с кинетическими затруднениями в ассимиляции вакансий стоками, а независимость D от τ объясняется тем, что релаксация вакансионной подсистемы не успевает осуществиться (при малых τ) или уже завершена (при больших τ). Такой подход рассматривает растворение сплавов при устойчивом электроположительном компоненте и не объясняет роста коэффициента диффузии во времени.

Проведенный анализ наших экспериментальных данных при существенном снижении D во времени ($p_D < 0$) показал, что коэффициенты корреляции $(j_A q_A)^{-1}, \tau$ -зависимости существенно выше, чем $\lg(j_A q_A), \tau$ -зависимости (q_A – количество

электричества, пошедшее на растворение более отрицательного компонента сплава к моменту τ). Это указывает, согласно [13], на преимущественную рекомбинацию вакансий в бивакансии по сравнению со стоком вакансий на структурные дефекты ненулевого порядка. Поскольку на сплаве Sn-0.6Zn наблюдается постепенное снижение $p_{j,1}$ и $p_{D,1}$ при увеличении E и значения $p_{j,1} = -0.5$ ($p_{D,1} = 0$) попадают на эту зависимость¹, можно полагать, что характер изменения D с ростом τ при $\tau < \tau_1$ (рис. 2) обусловлен конкуренцией

¹ На сплавах Sn-0.6In и In-0.6Zn значения $p_{j,1} > -0.5$ и $p_{D,1} > 0$ не удалось реализовать из-за экспериментальных трудностей, связанных с надежным определением малых скоростей реакций при достаточно отрицательных E .

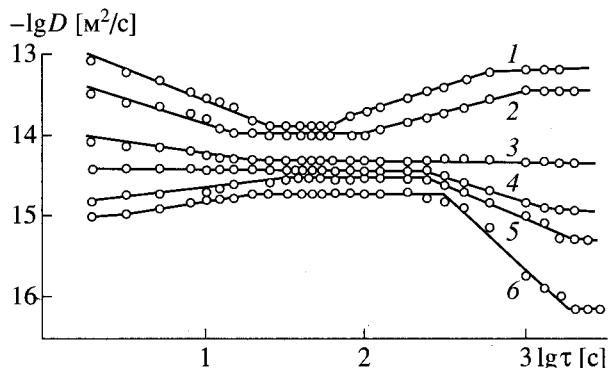


Рис. 2. Зависимость $\lg D$ от $\lg \tau$ для сплава Sn-0.6Zn при E , 1 -- -0.46, 2 -- -0.47, 3 -- -0.48, 4 -- -0.49, 5 -- -0.50, 6 -- -0.51.

кинетических ограничений на этапах генерации и стока вакансий. При более положительных потенциалах и высоких j_A начальные моменты времени характеризуются максимальной структурой разупорядоченностью поверхностных слоев сплава. В условиях высокой исходной N_{\square} облегчается образование бивакансий и снижение во времени N_{\square} и D , то есть скорость образования бивакансий оказывается больше скорости генерации моновакансий. Напротив, уменьшение E , j_A и соответственно N_{\square} способствуют росту во времени N_{\square} и D . В этом случае независимость D от τ как промежуточный вариант (линия 4 при $\tau < \tau_1$) отвечает равенству скоростей генерации и стока вакансий. По-видимому, это же относится к интервалу $\tau_1 < \tau < \tau_2$.

Аналогичную конкуренцию можно предполагать и в интервале от τ_2 до τ_c (рис. 2). Однако константы $\alpha_{p_{j,3}}$ и $\alpha_{p_{D,3}}$ по сравнению с $\alpha_{p_{j,1}}$ и $\alpha_{p_{D,1}}$ имеют существенно большую величину и противоположный знак (табл. 2). По-видимому, в этих условиях при достаточно низких j_A и N_{\square} скорость рекомбинации вакансий в большей степени определяется не N_{\square} , а константой скорости. Поскольку константа скорости образования бивакансий снижается с ростом E [12], следует ожидать уве-

личение $p_{D,3}$ с потенциалом, что и имеет место (рис. 2). Определенную роль может играть повышение шероховатости с потенциалом [3]. В этом случае значения D при $\tau_2 < \tau < \tau_c$ следует рассматривать как эффективные.

Поскольку в ряде случаев $p_j \neq -0.5$ и $p_D \neq 0$ (табл. 1), необходим учет этого фактора при расчете основных характеристик растворения сплава: коэффициента селективности Z_A , периода селективного растворения τ_c и толщины слоя стационарной твердофазной диффузии δ . Из (2) и (3) следует (6), с использованием которого получены остальные выражения:

$$j_A = kD_0^{0.5} \tau_0^{-0.5p_D} \tau^{0.5(p_D-1)}, \quad (6)$$

$$j_A^0 = kD_0^{0.5} \tau_0^{-0.5p_D} \tau_c^{0.5(p_D-1)}, \quad (7)$$

$$\tau_c = [(k/j_A^0)^2 D_0 \tau_0^{-p_D}]^{1/(1-p_D)}, \quad (8)$$

$$Z_A = j_A/j_A^0 = (\tau/\tau_c)^{0.5(p_D-1)}, \quad (9)$$

$$\delta = \sqrt{\pi D \tau_c} = \sqrt{\pi [(k/j_A^0)^{1+p_D} D_0 \tau_0^{-p_D}]^{1/(1-p_D)}}. \quad (10)$$

Расчеты по уравнениям (6)–(9) дали совпадающие с экспериментальными результаты, представленные на рис. 3 для различных E . Величину δ рассчитывали с помощью выражения (10).

Согласно модели селективного растворения сплавов, основанной на неравновесности вакансионной подсистемы без учета ее эволюции во времени за счет работы вакансионных стоков конечной мощности, имеет место линейная зависимость $\lg D$ от E [9], а основные характеристики растворения сплава связаны с потенциалом уравнением общего вида [14]:

$$X = X_0 \exp[2, 3\alpha_x(E - E_0)], \quad (11)$$

где $X = D_{ст}, j_A, j_B, j_A^0, Z_A, \tau_c$ и δ ; $X = X_0$ при $E = E_0$; α_x – угловой коэффициент $\lg X, E$ -прямой. При этом константы X_0 и α_x для различных X зависят друг от друга, что отражает связь между соответ-

Таблица 2. Зависимости α_{p_D} , α_{p_j} и E_0 от природы сплава

Сплав	$-\alpha_{p_{j,1}}, B^{-1}$	$-E_{0,1}, B$	$\alpha_{p_{j,2}} = \alpha_{p_{D,2}}, B^{-1}$	$\alpha_{p_{j,3}}, B^{-1}$	$-E_{0,3}, B$	$-\alpha_{p_{D,1}}, B^{-1}$	$-\alpha_{p_{D,3}}, B^{-1}$
Sn-0.6In	6.4	0.52	0	33	0.48	12.7	65
Sn-0.6Zn	11.8	0.49	0	26	0.48	23.7	53
In-0.6Zn	3.2	0.76	0	23	0.66	6.5	45

Примечание. Константы α_{p_3} и $E_{0,3}$ для сплава In-0.6Zn являются ориентировочными, так как $p_j E$ -прямая получена по двум точкам.

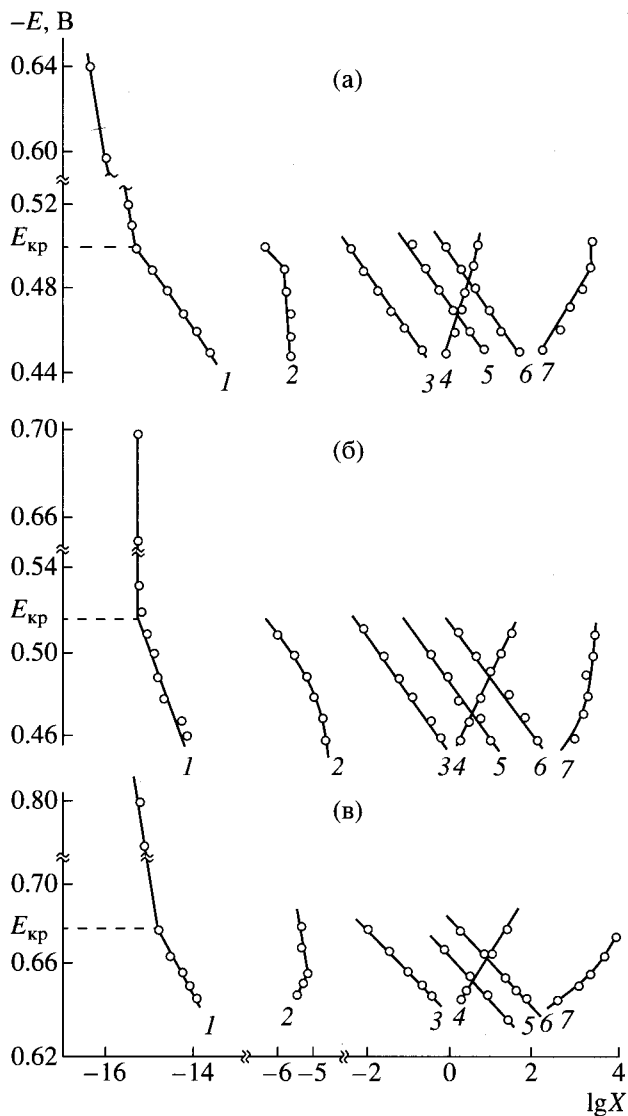


Рис. 3. Зависимость $\lg X$ от E для сплавов: а - Sn-0.6In, б - Sn-0.6Zn, в - In-0.6Zn. X обозначает: 1 - $D_{ст}$, M^2/c ; 2 - δ , м; 3 - j_A^0 , A/M^2 ; 4 - Z_A при $\tau = 60$ с, 5 - j_B^1 , A/M^2 ; 6 - j_B , A/M^2 ; 7 - τ_c , с.

ствующими X [14]. Данные рис. 3 иллюстрируют применимость уравнения (11).

В согласии с [2, 14] $\alpha_{j_B} = \alpha_{j_A^0}$, причем поляризационные прямые скорости растворения чистого $V_{j_B^1}$ и его же из сплава j_B идут практически параллельно (рис. 3), то есть $\alpha_{j_B} = \alpha_{j_B^1}$. Как и ожидалось [9], $j_B > j_B^1$. Отношение скоростей j_{Sn}/j_{Sn}^1 в сплавах Sn-0.6In и Sn-0.6Zn соответственно равно 8 и 10, а j_{In}/j_{In}^1 в сплаве In-0.6Zn равно 8.

Обращает на себя внимание излом на $\lg D_{ст}, E$ -прямых и существенный рост α_D при увеличении E (рис. 3). Можно полагать, что в результате конкуренции процессов генерации и рекомбинации неравновесных вакансий при достаточно отрицательных p , малых j_A и N_{\square} последние приближаются к равновесным значениям, что приводит к снижению чувствительности скорости твердофазной диффузии к E . С другой стороны, излом на $\lg D_{ст}, E$ -прямой отвечает потенциалу $E_{кр}$, при котором начинается растворение с заметной скоростью более положительного компонента сплава. Это приводит к нарушению солевой пассивности и более быстрому росту j_A и $D_{ст}$ с потенциалом [8].

В рассматриваемых условиях, когда $p_D \neq 0$, зависимости $X = f(E)$ модифицируются и соотношение (11) может частично не выполняться. Учет p_D можно осуществить на основании уравнений (8)–(11) при $\tau_0 = \text{const}$:

$$\alpha_{Z_A} = 0.5(1 - p_D)\alpha_{\tau_c} = \alpha_{D_0}/2 - \alpha_{j_A^0}, \quad (12)$$

$$\alpha_{\tau_c} = (2\alpha_{j_A^0} - \alpha_{D_0})/(p_D - 1), \quad (13)$$

$$\alpha_{\delta} = [(1 + p_D)\alpha_{j_A^0} - \alpha_{D_0}]/(p_D - 1). \quad (14)$$

Поскольку α_{D_0} и $\alpha_{j_A^0}$ - константы, а $p_D = f(E)$, зависимости $\lg \tau_c$ и $\lg \delta$ от E в общем виде должны быть криволинейными, что и имеет место. Зависимость остальных характеристик от потенциала описывается уравнением (11) при $\alpha_x \neq f(E)$ (рис. 3).

ВЫВОДЫ

1. Хроноамперограмма растворения исследованных сплавов характеризуется чередованием участков с нестационарными и стационарными коэффициентами твердофазной диффузии D .
2. В начальные моменты времени (до 30 с) с ростом потенциала E преобладает снижение D во времени, а в конце селективного растворения сплавов данный эффект доминирует при более отрицательных E . Это связывается с влиянием E на скорости генерации и рекомбинации неравновесных вакансий с учетом концентрации вакансий и константы скорости их рекомбинации.
3. Изменение D во времени меняет зависимость основных характеристик от E и может приводить к ее нелинейности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосев В.В., Пчельников А.П. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 15. С. 62.

2. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 21. С. 77.
3. Пчельников А.П., Ситников А.Д., Лосев В.В. // Защита металлов. 1977. Т. 13. С. 288.
4. Пчельников А.П., Маршаков А.И., Лосев В.В. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 949.
5. Пчельников А.П. // Защита металлов. 1991. Т. 27. С. 592.
6. Kaiser H. // Werkst. und Korros. 1989. Bd. 40. S. 1.
7. Saidman S.B., Garsia S.G., Bessone J.B. // J. Appl. Electrochem. 1995. V. 25. P. 252.
8. Бережная А.Г., Экилик В.В., Комахидзе М.Г. // Защита металлов. 1996. Т. 32. С. 489.
9. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 204 с.
10. Pickering H.W., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. P. 698.
11. Schwitzgebet G., Michael P., Lang J. // Werkst. und Korros. 1982. Bd 33. S. 448.
12. Введенский А.В., Стороженко В.Н., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1993. Т. 29. С. 693.
13. Введенский А.В. / Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1994. 354 с.
14. Экилик В.В., Бережная А.Г. // Защита металлов. 1992. Т. 28. С. 937.