

УДК 620.193.013

ВЛИЯНИЕ ГИДРОХЛОРИДА АКРИДИНА 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 06.11.97 г.

Исследовано действие гидрохлорида акридина на селективное и равномерное растворение сплавов в зависимости от его концентрации, потенциала и времени. Установлено влияние добавки на основные кинетические характеристики процесса, в том числе на парциальные скорости растворения компонентов.

В продолжение работы [1] рассмотрено влияние гидрохлорида акридина на растворение некоторых легкоплавких сплавов с одинаковым содержанием более отрицательного компонента. Объекты и методики исследования описаны ранее [1].

Хроноамперограммы растворения более отрицательного компонента А сплавов, как и в отсутствие добавки [1], обычно содержат 4 характерных участка (рис. 1), описываемых уравнением общего вида

$$j_A \tau^{-p_j} = \text{const}_j, \quad (1)$$

которое базируется на аналогичной зависимости коэффициента твердофазной диффузии D от времени τ

$$D \tau^{-p_D} = \text{const}_D. \quad (2)$$

Первые три участка зависимости j_A от τ ($\tau < \tau_c$) относятся к селективному растворению сплава, лимитируемому нестационарной твердофазной диффузией. В интервале от τ_1 до τ_2 $p_j = -0.5$; $p_D = 0$; стационарный $D_{ст} = \text{const}_D$; $\text{const}_j = n_A F [A]_0 \sqrt{D/\pi}$, где $[A]_0$ – исходное содержание А в сплаве, n_A – валентность. При $\tau < \tau_1$ и $\tau_2 < \tau < \tau_c$ $p_D \neq 0$, т.е. $D = f(\tau)$, $p_j = (p_D - 1)/2$ и $\text{const}_j = n_A F [A]_0 \sqrt{\text{const}_D/\pi}$. После периода селективного растворения τ_c , т.е. при равномерном растворении в условиях замедленной стационарной твердофазной диффузии, $p_j = p_D = 0$, $\text{const}_D = D_0$ и $j_A^0 = \text{const}_j = n F D_0 [A]_0 / \delta$, где δ – толщина стационарного диффузионного слоя.

Значения τ_1 , τ_2 , τ_c , j_1 , j_2 , j_A^0 , p_D и p_j в хлоридной среде имеются в работе [1]. Гидрохлорид акридина (ГХА) меняет эти характеристики. В табл. 1

представлены коэффициенты влияния $K_X = X/X_{ГХА}$, где X – одна из соответствующих характеристик, а индекс “ГХА” означает наличие в растворе добавки.

Как и в растворах без добавки [1], здесь справедливы уравнения:

$$p_j = -0.5 + \alpha_{p_j}(E - E_0), \quad (3)$$

$$p_D = \alpha_{p_D}(E - E_0), \quad (4)$$

где $\alpha_{p_D} = 2\alpha_{p_j}$ – константы, характеризующие чувствительность p_D и p_j к изменению E ; при $E = E_0$ $\alpha_{p_D} = 0$, $\alpha_{p_j} = -0.5$ и $D \neq f(\tau)$. Значения констант приведены в табл. 2. В отличие от чистых растворов [1] при наличии ГХА знака α_{p_j} и α_{p_D}

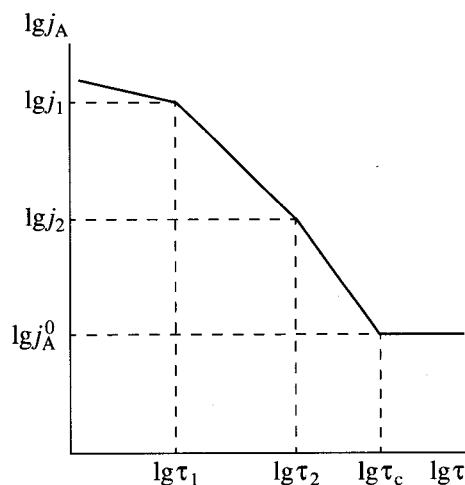


Рис. 1. Схематическая зависимость логарифма парциальной скорости растворения более отрицательного компонента сплава $\lg j_A$ от логарифма времени $\lg \tau$. Пояснения в тексте.

Таблица 1. Зависимость K_X от потенциала E в 1 М LiCl + 0.01 М HCl при концентрации $c_{ГХА} = 1$ мМ

$-E, В (х.с.э)$	K_{τ_1}	K_{τ_2}	K_{τ_c}	K_{j_1}	K_{j_2}	$K_{j_A^0}$	$K_{p_{j,1}}$	$K_{p_{j,3}}$	$K_{p_{D,1}}$	$K_{p_{D,3}}$
Сплав Sn-0.6In										
0.49	–	2.7	–	–	1.8	–	1.3	0.5	–	0.3
0.48	1.0	–	0.27	2.6	–	26	1.6	–	–3.3	–
0.47	1.0	–	0.16	2.2	–	22	2.0	–	–2.3	–
0.46	1.0	–	0.13	2.4	–	20	3.0	–	–1.5	–
0.45	1.0	–	0.06	1.8	–	24	5.3	–	–1.4	–
Сплав Sn-0.6Zn										
0.50	0.5	–	–	2.7	–	–	1.4	–	0.5	–
0.49	–	0.3	0.11	–	3.8	20	1.4	0.7	0.0	0.5
0.48	0.7	–	0.13	3.4	–	20	1.6	0.5	–2.4	0.0
0.47	–	0.6	0.13	–	17.6	20	1.6	0.4	∞	–0.5
0.46	1.3	–	0.17	4.5	–	19	1.5	–	3.8	–
Сплав In-0.6Zn										
0.74	0.6	–	–	7.6	–	–	1.0	–	1.0	–
0.68	1.6	0.6	0.9	2.6	4.0	4.0	1.3	0.7	2.8	0.5
0.67	1.6	0.6	0.6	2.8	5.1	5.6	1.3	0.6	2.8	0.3
0.66	2.4	–	0.4	2.5	–	6.9	1.3	–	2.7	–
0.65	2.4	–	0.3	2.1	–	5.8	1.3	–	2.1	–

Примечание. Прочерки здесь и в табл. 4 означают отсутствие характеристических точек на соответствующих участках хроноамперограмм в растворах без ГХА или при его наличии. $K > 1$ означает увеличение характеристики под действием ГХА, а $K < 1$ – уменьшение. $K_{p_{j,1}}$ и $K_{p_{D,1}}$ относятся к первому участку ($\tau < \tau_1$), а $K_{p_{j,3}}$ и $K_{p_{D,3}}$ – к третьему ($\tau_2 < \tau < \tau_c$). Для второго участка во всех случаях $K_{p_{j,2}} = K_{p_{D,2}} = 1$. Если $K_{p_D} < 0$, ГХА меняет знак p_D .

Таблица 2. Зависимость α_{p_j} , α_{p_D} и E_0 в растворах с ГХА от природы сплава

Сплав	$-\alpha_{p_{j,1}}, В^{-1}$	$\alpha_{p_{D,1}}, В^{-1}$	$-E_{0,1}, В$	$\alpha_{p_{j,2}} = \alpha_{p_{D,2}}, В^{-1}$	$\alpha_{p_{j,3}}, В^{-1}$	$-\alpha_{p_{D,3}}, В^{-1}$	$-E_{0,3}, В$
Sn-0.6In	8.1	16.3	0.49	0	12.6	25.3	0.39
Sn-0.6Zn	–8.3	–16.5	0.47	0	15.0	30.3	0.44
In-0.6Zn	–1.3	–2.5	0.77	0	6.9	13.7	0.55

зависят не только от номера участка, но и от природы сплава. ГХА понижает значения $\alpha_{p_{j,3}}$ и $\alpha_{p_{D,3}}$ и повышает $\alpha_{p_{j,1}}$ и $\alpha_{p_{D,1}}$. В первую очередь это относится к сплаву Sn-0.6In, где константы $\alpha_{p_{j,1}}$ и $\alpha_{p_{D,1}}$ меняют знак. Одновременное изменение знака $p_{D,1}$ при наличии добавки ГХА ($K_{p_{D,1}} < 0$, табл. 1) свидетельствует о том, что падение D во времени без добавки сменяется ростом D при ее наличии. Следовательно, ГХА, снижая j_{in} и концентрацию неравновесных вакансий, в большей степени тормозит их рекомбинацию и способствует росту D с τ . Этот эффект увеличивается при повышении E .

Ряд кинетических характеристик зависит от E согласно уравнению [1–3]

$$X \exp(-2.3\alpha_X E) = \chi_X, \quad (5)$$

где $X = D_{ст}, j_A^0, Z$ (коэффициент селективности); α_X и χ_X – константы, значения которых даны в табл. 3.

При $E < E_{кр}$ равномерного растворения достичь не удалось. Как и ожидалось [1, 3], $\alpha_Z = \alpha_D/2 - \alpha_{j_A^0}$. Поскольку вблизи τ_c $D = f(\tau)$, причем p_D меняется с E , уравнение (5) неприменимо к τ_c и δ [1]. Для характеристик, зависимость которых от E описывается уравнением (5) в растворах с ГХА и без него, это уравнение применимо и для значе-

Таблица 3. Зависимость α_X и χ_X от X и природы сплава

Сплав	$\alpha_{D_{cr}}, B^{-1}$	$\alpha_{j_A}^0, B^{-1}$	$-\alpha_Z, B^{-1}$	$\chi_{D_{cr}}, m^2/c$	$\chi_{j_A}^0, A/m^2$	χ_Z
Sn-0.6In	50.2	36.5	11.2	3.9×10^8	6.1×10^{14}	1.3×10^{-4}
Sn-0.6Zn	10.2	38.1	32.8	4.1×10^{-11}	6.3×10^{15}	3.9×10^{-15}
In-0.6Zn	33.4	46.1	30.9	3.9×10^6	5.0×10^{28}	2.6×10^{-20}

Примечание. Константы приведены при $E > E_{кр}$. ГХА практически не влияет на критический потенциал $E_{кр}$, ниже которого резко падает чувствительность $D_{ст}$ к изменению E .

Таблица 4. Зависимость X от $c_{ГХА}$

$c_{ГХА}, mM$	τ_1, c	$j_1, A/m^2$	$-p_{j,1}$	$\tau_2 \times 10^{-3}, c$	$j_2, A/m^2$	$-p_{j,3}$	$\tau_c \times 10^{-3}, c$	$j_A^0, mA/m^2$
Сплав Sn-0.6In ($E = -0.46 V$)								
0.00	25	1.32	0.84	—	—	—	0.9	221
0.30	5	2.24	0.29	3.15	0.10	0.75	15.6	25
0.40	5	1.86	0.30	2.33	0.09	0.79	14.2	22
0.45	8	1.27	0.35	1.58	0.09	0.84	12.6	18
0.60	3	0.89	0.30	1.18	0.09	0.93	10.1	13
1.00	25	0.56	0.28	0.89	0.10	1.10	7.1	11
Сплав Sn-0.6Zn ($E = -0.46 V$)								
0.00	20	1.22	0.88	0.06	0.71	0.21	0.5	426
0.30	890	0.26	0.22	—	—	—	10.1	73
0.40	420	0.24	0.28	—	—	—	8.3	58
0.45	420	0.19	0.33	—	—	—	6.0	45
0.60	64	0.28	0.42	—	—	—	4.2	33
1.00	20	0.27	0.60	—	—	—	2.8	22
Сплав In-0.6Zn ($E = -0.65 V$)								
0.00	60	0.53	0.88	—	—	—	0.3	260
0.30	60	0.60	0.19	—	—	—	1.8	123
0.40	60	0.48	0.24	—	—	—	1.5	100
0.45	60	0.42	0.28	—	—	—	13	86
0.60	60	0.31	0.41	—	—	—	1.0	75
1.00	25	0.25	0.68	—	—	—	0.8	45

ния K_X . При этом константы α_X для чистого раствора и с ГХА ($\alpha_{X, ГХА}$) связаны простым соотношением

$$\alpha_{K_X} = \alpha_X - \alpha_{X, ГХА} \quad (6)$$

Для нестационарных D уравнение, описывающее их зависимость от E и τ , получается при подстановке (4) в (2)

$$D\tau^{-\alpha_{r_D} E} = \text{const}'_D \quad (7)$$

где $\text{const}'_D = \text{const}_D D^{-\alpha_{r_D} E_0}$. Оно применимо при $\tau < \tau_1$ и $\tau_2 < \tau < \tau_c$, а при $\tau_1 < \tau < \tau_2$ переходит в (5).

Вид хроноамперограмм и соответственно значения X и K_X зависят не только от рассмотренных факторов, но и от $c_{ГХА}$ (табл. 4).

ГХА уменьшает j_A при всех τ , т.е. является ингибитором селективного и равномерного растворения сплавов. Поскольку добавка действует одновременно на j_A и p , координаты характеристических точек, при которых наблюдаются изломы на $\lg j_A, \lg \tau$ -прямых, неоднозначно меняются с ростом $c_{ГХА}$. В ряде случаев имеет место независимость координат от τ или наличие экстремумов как следствие действия конкурирующих факторов (j_A и p). Некоторые экстремумы попадают в

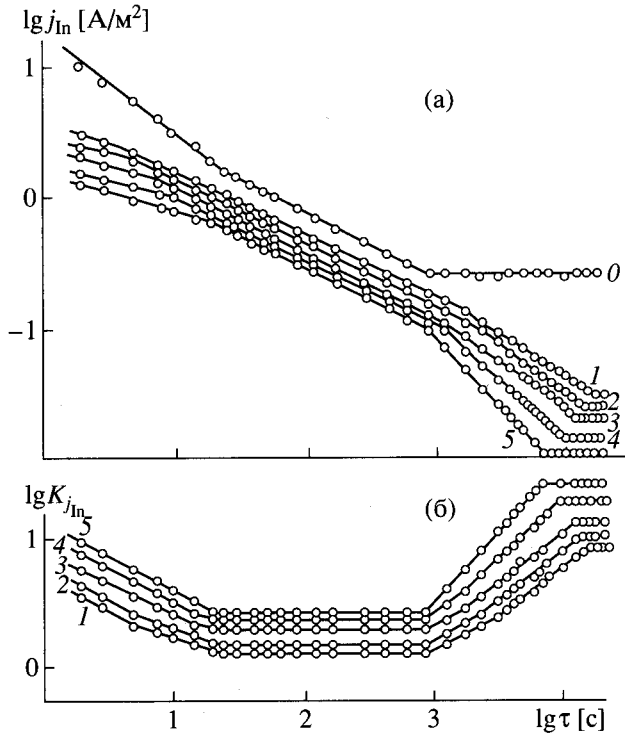


Рис. 2. Зависимость $\lg j_{in}$ (а) и $\lg K_{j_{in}}$ (б) от $\lg \tau$ при растворении сплава Sn-0.6In в 1 М LiCl + 0.01 М HCl без добавки (0) и при $c_{ГХА}$, мМ: 1 – 0.30, 2 – 0.40, 3 – 0.45, 4 – 0.60, 5 – 1.00.

интервал $c_{ГХА} < 0.3$ мМ. Эти данные не приводят-ся из-за плохой воспроизводимости результатов.

Зависимость K_X от $c_{ГХА}$, как и для многих инги-биторов растворения металлов [4, 5], описы-вается по данным корреляционного анализа уравне-нием

$$K_X c_{ГХА}^{-\beta_X} = \theta_X, \quad (8)$$

где β_X и θ_X – константы. Это уравнение в рассма-триваемых условиях применимо не только к $D_{ст}$, Z и j_A^0 , но также к τ_c и δ , поскольку у сплавов Sn-0.6Zn и In-0.6Zn 3-й участок хроноамперограммы отсутствует, а в случае Sn-0.6In $p_{j,3}$ мало зависит от $c_{ГХА}$. Значения констант β_X и θ_X даны в табл. 5.

Таблица 5. Зависимость β_X и θ_X от природы сплава

Сплав	$\beta_{K_{D_{ст}}}$	$\beta_{K_{j_A^0}}$	β_{K_Z}	$\beta_{K_{\tau_c}}$	$\beta_{K_{\delta}}$	$\theta_{K_{D_{ст}}}, M^{-\beta_{D_{ст}}}$	$\theta_{K_{j_A^0}}, M^{-\beta_{j_A^0}}$	$\theta_{K_Z}, M^{-\beta_Z}$	$\theta_{K_{\tau_c}}, M^{-\beta_{\tau_c}}$	$\theta_{K_{\delta}}, M^{-\beta_{\delta}}$
Sn-0.6In	0.78	0.92	-0.50	0.92	1.23	8.3×10^2	1.2×10^4	3.2×10^{-3}	36	1.1×10^4
Sn-0.6Zn	3.06	1.08	0.45	1.53	2.80	3.9×10^{10}	4.9×10^4	13	5.7×10^3	4.0×10^8
In-0.6Zn	2.04	0.50	0.53	1.00	1.48	2.8×10^8	1.3×10^2	1.2×10^2	1.4×10^3	4.2×10^4

Рассмотрим зависимость K_{j_A} от τ . Ее характер определяется тем, какие участки хроноамперо-грамм в растворах с ГХА и без него отвечают рас-сматриваемому интервалу τ . В зависимости от этого возможны рост, снижение или независи-мость K_{j_A} от τ . В качестве примера рассмотрим растворение сплава Sn-0.6In при варьируемой $c_{ГХА}$ (рис. 2).

Согласно уравнению (1), при $\tau < \tau_1^{ГХА}$

$$K_{j_{in}} = j_{in} / j_{in}^{ГХА} = K' \tau^{(p_j^1 - p_j^{ГХА})}, \quad (9)$$

где $K' = \text{const}_j / \text{const}_j^{ГХА}$. Поскольку $p_j < p_j^{ГХА}$, $K_{j_{in}}$ на 1-м участке снижается во времени. При $\tau_1^{ГХА} < \tau < \tau_2$, когда $p_{j,1} < -0.5$ и $p_{j,2}^{ГХА} = -0.5$

$$K_{j_{in}} = K' \tau^{(p_j - 0.5)}. \quad (10)$$

Так как при $\tau < \tau_1^{ГХА}$ $p_{j,1}^{ГХА} > -0.5$, а $p_{j,1} < -0.5$, на 2-м участке скорость уменьшения K падает. При $\tau_1 < \tau < \tau_c$, где $p_{j,2} = p_{j,2}^{ГХА} = -0.5$, $K_{j_{in}} = K' = \sqrt{D/D^{ГХА}}$. Следовательно, на 3-м участке $K_{j_{in}}$ не зависит от τ . При $\tau_c < \tau < \tau_2^{ГХА}$ происходит рост $K_{j_{in}}$ во времени по уравнению

$$K_{j_{in}} = j_{in}^0 \tau^{0.5} / \text{const}_j^{ГХА}. \quad (11)$$

При $\tau_2^{ГХА} < \tau < \tau_c^{ГХА}$

$$K_{j_{in}} = j_{in}^0 / (\text{const}_j^{ГХА} \tau^{p_j^{ГХА}}). \quad (12)$$

Поскольку $p_{j,3}^{ГХА} < -0.5$, скорость роста $K_{j_{in}}$ на 5-м участке выше, чем на 4-м. На последнем участке при $\tau > \tau_c^{ГХА}$ $K_{j_{in}} = j_{in}^0 / j_{in}^{0,ГХА} \neq f(\tau)$.

Сказанное выше подтверждают данные рис. 2б. U-образная зависимость $K_{j_{in}}$ от τ имеет место и на сплавах Sn-0.6Zn и In-0.6Zn. Таким образом, ГХА лучше действует на участках нестационарных D ,

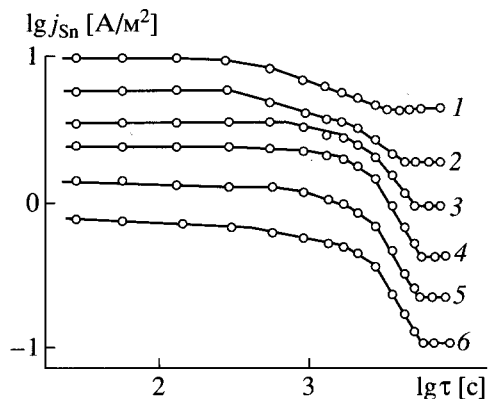


Рис. 3. Зависимость $\lg j_{Sn}$ от $\lg \tau$ для сплава Sn-0.6In при $E, В$: 1 -- -0.45, 2 -- -0.46, 3 -- -0.47, 4 -- -0.48, 5 -- -0.49, 6 -- -0.50 и $c_{ГХА} = 1$ мМ.

где скорости генерирования и стока вакансий некомпенсированы. Рост K_{jn} в интервале от τ_c до $\tau_c^{ГХА}$ обусловлен преимущественным торможением растворения более положительного компонента В сплава [6].

Органические добавки тормозят твердофазную диффузию за счет снижения концентрации неравновесных вакансий, образующихся в начальный период растворения сплава. Поскольку растворение компонентов сплава Sn-In в хлоридной среде происходит обратимо [7], влияние добавки в общем случае может быть обусловлено процессами комплексообразования, приводящими к формированию защитной пленки или к изменению природы диффундирующих частиц. В известной степени это относится и к Zn, растворяющемуся с диффузионно-кинетическим контролем [8]. Спектрофотометрические исследования показали, что при переходе от растворов ГХА к растворам, содержащим дополнительно ионы растворяющихся металлов, практически не наблюдается фотохромных эффектов. Это свидетельствует об отсутствии комплексов в растворе и сохранении природы диффундирующих частиц. Поэтому можно полагать, что действие ГХА преимущественно обусловлено формированием защитной пленки. Это должно проявляться в растворении Sn из сплава. В отличие от растворов без добавок, где $j_{Sn} \neq f(\tau)$ [2, 9], при наличии ГХА $\lg j_{Sn}, \lg \tau$ -кривые имеют несколько участков (рис. 3). При $\tau < 10^3$ с j_{Sn} почти не зависит от τ , т.е. защитные свойства первично образованной плен-

ки почти не меняются. На втором участке происходит снижение j_{Sn} . Нестационарная жидкофазная диффузия через растущую во времени пленку описывается уравнениями типа (1) и (2), однако значения p_j и p_D , независимые от τ , реализуются лишь спустя какое-то время. На последнем участке после полного формирования пленки устанавливается стационарная величина j_{Sn} , что способствует переходу к равномерному растворению сплава.

ВЫВОДЫ

1. Гидрохлорид акридина тормозит селективное и в большей степени равномерное растворение сплавов и увеличивает период селективного растворения.

2. В отличие от чистого раствора, где парциальная скорость растворения олова не зависит от времени, с добавкой ГХА между периодами независимости имеется временной интервал с падением j_{Sn} за счет усиления защитных свойств пленки.

3. Торможение растворения более отрицательного компонента сплава минимально при стационарных коэффициентах твердофазной диффузии в период селективного процесса и повышается в начальные промежутки времени и при приближении к равномерному растворению сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экилик В.В., Скворцова И.Ю. // Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 17.
2. 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.
3. Экилик В.В., Бережная А.Г. // Защита металлов. 1992. Т. 28. С. 937.
4. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1978. 184 с.
5. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1984. 192 с.
6. Экилик В.В., Бережная А.Г., Скворцова И.Ю. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 1125.
7. Пчельников А.П., Маршаков А.И., Лосев В.В. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 949.
8. Сухарев Н.П., Жданов В.В., Равдель А.А. // Защита металлов. 1985. Т. 21. С. 566.
9. Лосев В.В., Маршаков А.И., Пчельников А.П. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 21. С. 73.